



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2018

**MARIANO AMARAL Análise de Água para Abastecimento de
acordo com a Legislação em Timor-Leste**



Universidade de Aveiro
2018

Departamento de Química

MARIANO AMARAL

**Análise de Água para Abastecimento de acordo
com a Legislação em Timor-Leste**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química, realizada sob a orientação científica do Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira, Professor associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e coorientação da Doutora Maria Eduarda Bastos Henriques dos Santos, Professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Prof. Doutora Helena Isabel Seguro Nogueira
Professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Olga Manuela Simão Filipe
Professora-adjunta da Escola Superior Agrária de Coimbra do Instituto Politécnico de Coimbra

Prof. Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira
Professor associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos Dou graças a Deus pela Sua orientação na elaboração e conclusão do trabalho de pesquisa intitulado: “**Análise de Águas para Abastecimento de acordo com a Legislação em Timor-Leste**”

Não teria sido possível, durante estes anos, a realização do meu trabalho sem a ajuda e o apoio de muitas pessoas que direta ou indiretamente deram a sua contribuição. Agradeço a todos e, em particular, aos seguintes:

1. os dirigentes das duas instituições, Universidade Nacional de Timor-Lorosae (UNTL) e Universidade de Aveiro, pelas cooperações que permitiram apoiar-me ao longo deste percurso;
2. os meus orientadores, Professor Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira (orientador), e Professora Doutora Maria Eduarda Santos (coorientadora), por todo o empenho e entusiasmo com que acompanharam o meu trabalho contribuindo com o seu conhecimento científico;
3. o corpo de docentes do curso de Química da Universidade de Aveiro que, durante quatro anos, partilharam comigo os seus conhecimentos;
4. Doutora Teresa Caldeira, agradeço pelo apoio durante a realização do trabalho laboratorial;
5. os meus amigos universitários, principalmente aos do mesmo curso, muito obrigado pelo vosso apoio incondicional durante a minha permanência em Aveiro;
6. toda a minha família com um especial agradecimento à minha esposa que mesmo estando longe tem sido sempre o meu apoio.

“O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis”. Fernando Pessoa.

palavras-chave

água destinada para consumo humano, controlo qualidade de água, métodos de análise de água.

resumo

Atualmente, a maioria da população timorense, sobretudo nas zonas rurais, consome água de abastecimento, sem rotinas de avaliação feitas por órgãos competentes. Embora haja, em Timor-Leste, legislação sobre a qualidade de água destinada ao consumo humano, por falta de laboratórios e recursos humanos, não há controlos de rotina da água de abastecimento público. Segundo o Decreto-Lei nº 5/2009, água potável é a água cujos parâmetros estabelecidos foram verificados por um laboratório certificado e considerada adequada para consumo humano pelo serviço de saúde. Para que no futuro se possa garantir a qualidade da água destinada ao consumo humano em Timor-Leste, é necessário equipar laboratórios e ter recursos humanos suficientes para avaliar os requisitos estabelecidos pelo Decreto-Lei nº 5/2009. O objetivo do autor deste trabalho foi preparar-se tecnicamente de modo a avaliar a qualidade da água, sobretudo os parâmetros físico-químicos estabelecidos pela legislação. Dada a impossibilidade de analisar amostras reais de Timor, foram analisadas amostras de águas de várias fontes: águas engarrafadas, água da torneira (canalizada), água do lago do parque Infante D. Pedro, e amostras preparadas no laboratório. Foram estudados onze parâmetros: alumínio, ferro, nitrato, nitrito, amónio, cor, sólidos dissolvidos totais, dureza, alcalinidade, pH e condutividade. Os resultados para cada parâmetro analisado foram comparados com os valores máximos aceitáveis pelo Decreto-Lei nº 5/2009 Timor-Leste e/ou com os valores recomendados pela Organização Mundial de Saúde para Timor-Leste. Os resultados foram ainda comparados com os valores de referência (ou rotulados nas águas engarrafadas) sempre que estes eram conhecidos. O autor avaliou o desempenho relativo de três métodos, na determinação da cor de uma amostra de água não potável.

Key words

water intended for human consumption, water quality control, water analysis methods

abstract

Currently, the majority of the Timorese population, especial in rural areas, consume water which is not submitted to evaluation routines made by competent agencies. Although there is legislation in Timor-Leste on the quality of water intended for human consumption, there is no routine control of the water from public supply, due to lack of laboratories and human resources. According to Decree-Law No. 5/2009, drinking water is water whose established parameters were verified by a certified laboratory and considered suitable for human consumption by the health service. In order to guarantee the quality of water intended for human consumption in East Timor in the future, it is necessary to equip laboratories and have sufficient human resources to evaluate the requirements established by Decree-Law no. 5/2009. The objective of the author of this work was to be technically prepared to evaluate the water quality, especially the physicochemical parameters established by the legislation. Given the impossibility of analyzing actual samples from Timor, water samples from a variety of sources were analysed: bottled water, tap water, water from the lake of the Parque Infante D. Pedro, and samples prepared in the laboratory. Eleven parameters were studied: aluminium, iron, nitrate, nitrite, ammonium, color, total dissolved solids, hardness, alkalinity, pH and conductivity. The results for each parameter analyzed were compared with the maximum values acceptable by Decree-Law no. 5/2009 Timor-Leste and / or with the values recommended by the World Health Organization for Timor-Leste. The results were further compared with the reference values (or values in the bottles' labels) whenever these were known. The author evaluated the relative performance of three methods in determining the color of a sample of non-potable water.

Índice

Índice	vii
Lista de Tabelas	x
Lista de figuras	xiii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xv
1º Capítulo Acesso à água potável em Timor-Leste	1
1.1 Contextualização do abastecimento de água em Timor-Leste	1
1.2 Enquadramento legal da gestão e qualidade da água consumida em Timor-Leste.	5
1.2.1 Definição de Água Potável.....	5
1.2.2 Órgãos Responsáveis pelo abastecimento e da Qualidade da Água para Consumo Humano	6
1.2.3 Legislação referente aos padrões de qualidade da água em Timor-Leste	7
1.3 Dados sobre a qualidade da água em Timor.....	9
1.4 Objetivos deste trabalho	11
2º Capítulo Parâmetros de Avaliação	13
2.1. Alumínio (Al).....	13
2.2 Ferro (Fe)	16
2.3 Nitrito (NO_2^-).....	18
2.4 Nitrato	20
2.5 Amónio (NH_4^+).....	22
2.6 Sólidos dissolvidos totais (SDT)	24
2.7 Dureza	25
2.8 Alcalinidade	27
2.9 pH.....	29
2.10 Condutividade	31
2.11. Cor.....	32
3º Capítulo Material e Métodos.....	41

3.1 Coleta e preservação das amostras	41
3.2 Lavagem do material de Vidro.....	42
3.3 Equipamentos e Materiais	43
3.4 Parâmetros analisados	43
3.4.1 Alumínio	44
3.4.2 Ferro	46
3.4.3 Nitrito (NO_2^-).....	49
3.4.4 Nitrato (NO_3^-).....	51
3.4.5 Amônio (NH_4^+).....	54
3.4.6 Sólidos dissolvidos totais (SDT)	55
3.4.7 Dureza	56
3.4.8 Alcalinidade	57
3.4.9 pH.....	59
3.4.10. Condutividade	59
3.4.11. Cor	60
3.4.12. Cálculos estatísticos	65
4º Capítulo Resultados e Discussão	69
4.1 Alumínio	69
4.2 Ferro	72
4.3 Nitrito	75
4.4 Nitrato	78
4.5 Amônio.....	83
4.6 Sólidos dissolvidos totais (SDT)	85
4.7 Dureza	86
4.8 Alcalinidade	88
4.9 pH.....	90
4.10. Condutividade	91

4.11. Cor.....	89
5º Capítulo Conclusão	101
Referências	103
ANEXOS	109
ANEXO A: Metodologia na preparação das soluções	109
ANEXO B: Fluxogramas dos Procedimentos	124
ANEXO C: Cálculos as concentrações dos parâmetros estudados	127
ANEXO D: Lista dos equipamentos e material aplicadas.....	131

Lista de Tabelas

Tabela 0-1 Fontes de água para beber para as habitações em Timor-Leste	2
Tabela 0-2 percentagem (%) dos habitantes com acesso a água de fontes tratada/ melhorada, em Timor-Leste	4
Tabela 0-3 Listagem dos parâmetros de Rotina (Decreto-Lei nº 5/2009)	8
Tabela 0-4 Dados dos parâmetros químicos testados	9
Tabela 0-5 Dados dos parâmetros testados (Michael, 2006)	10
Tabela 0-6 Os principais catiões causados a dureza da água e seus aniões associados .	25
Tabela 0-7 Classificação das águas de acordo com grau de dureza	26
Tabela 0-8 Conjuntos de comprimentos de onda para o cálculo dos valores triestimulares X, Y, Z.....	35
Tabela 0-9 Intervalo dos comprimentos de onda dominantes para as cores	38
Tabela 0-10 Preservação e manuseamento das amostras de águas de acordo com tipo de parâmetros analisados (EPA, 1979).....	42
Tabela 0-11 Parâmetros analisados, instrumentos e respetivas marca/modelo utilizadas	43
Tabela 0-12 os parâmetros de avaliação (rotina) e os métodos utilizados	44
Tabela 0-13 Volumes de solução padrão de trabalho usados para preparar os padrões de alumínio usados na calibração	46
Tabela 0-14 Volumes de solução padrão de trabalho usados para preparar os padrões de ferro usados na calibração	48
Tabela 0-15 Volumes de solução padrão de trabalho usados para preparar os padrões de nitrito-N usados na calibração	50
Tabela 0-16 Volumes de solução padrão intermediária usados na preparação dos padrões e concentrações das soluções preparadas (método A).....	52
Tabela 0-17 Volumes de solução padrão intermediária usados na preparação dos padrões e concentrações das soluções preparadas (método B).....	52
Tabela 0-18 Cálculo dos volumes para os padrões do amónio em N.....	55
Tabela 0-19 Cálculo dos volumes para os padrões cor	62
Tabela 0-20 Cálculo dos volumes para os padrões da curva de calibração de cor (método B)	63
Tabela 0-21 Ordens comprimentos de onda seleccionadas e respetivos fatores para determinar as transmitâncias (método C)	64

Tabela 0-22 Resumo da análise de variância para o tratamento de duas dimensões com n repetições.	66
Tabela 0-23 Dados da curva de calibração da análise de alumínio	70
Tabela 0-24 Valores da absorvência das amostras de alumínio	70
Tabela 0-25 Parâmetros estatísticos do método estudado	71
Tabela 0-26 Resultados das concentrações com intervalo de confiança do alumínio....	71
Tabela 0-27 Dados da curva de calibração da análise de ferro	73
Tabela 0-28 Valores da absorvência das amostras de ferro.....	73
Tabela 0-29 Parâmetros estatísticos do método estudado	74
Tabela 0-30 Resultados das concentrações e o intervalo de confiança do ferro	74
Tabela 0-31 Dados da curva de calibração da análise de nitritos-N.....	75
Tabela 0-32 Valores da absorvência das amostras de nitrito.....	76
Tabela 0-33 Parâmetros estatísticos do método estudado	77
Tabela 0-34 Resultados das concentrações e respectivos intervalos de confiança do nitrito77	
Tabela 0-35 Dados da curva de calibração da análise do nitrato-N (método A).....	78
Tabela 0-36 Dados da curva de calibração e amostra da análise do nitrato (método B) 78	
Tabela 0-37 Valores da absorvência das amostras de nitrato (método A)	79
Tabela 0-38 Parâmetros estatísticos dos métodos estudados.....	80
Tabela 0-39 Resultados das concentrações, intervalo da confiança e recuperação do nitrato (método A).....	81
Tabela 0-40 Resultados das concentrações com intervalo de confiança do nitrato (método B)	81
Tabela 0-41 Dados da curva de calibração da análise do amônio-N.....	83
Tabela 0-42 Valores da absorvência das amostras de amônio	83
Tabela 0-43 Parâmetros estatísticos do método estudado	84
Tabela 0-44 Resultados das concentrações, e respectivos intervalos de confiança do amônio	85
Tabela 0-45 Resultados dos sólidos dissolvidos totais numa amostra de água.....	85
Tabela 0-46 Comparação dos sólidos dissolvidos totais calculado e o valor dos rótulos86	
Tabela 0-47 Concentrações e volumes da solução de EDTA gastos na titulação de uma amostra de 25,00 mL de água.....	87
Tabela 0-48 resultados da concentração da dureza da amostra de água.....	87

Tabela 0-49 49 Concentrações e volumes da solução de HCl gastos na titulação de uma amostra de 50 mL de água.....	88
Tabela 0-50 Resultados das concentrações bicarbonatos, valores indicados nos rótulos e respectivos valores da alcalinidade	89
Tabela 0-51 Valores de pH determinados e os respectivos valores indicados no rótulo (amostra engarrafadas)	90
Tabela 0-52 Leitura da condutividade de amostras das águas e os respectivos da temperatura	91
Tabela 0-53 Cálculo dos volumes para os padrões intermediários de cor (método A)..	92
Tabela 0-54 Dados da curva de calibração da análise de cor (método B).....	93
Tabela 0-55 Valores da absorvência das amostras de cor (método B).....	93
Tabela 0-56 Leitura das transmitâncias e os cálculos dos coeficientes triestimulares	95
Tabela 0-57 Resultados cálculos dos índices amarelares dos padrões (método C).....	95
Tabela 0-58 Resultados cálculos dos índices amarelares da amostra (método C)	96
Tabela 0-59 Parâmetros estatísticos dos métodos estudados de cor (B e C).....	97
Tabela 0-60 Resultados das concentrações (mg/L de Pt) obtidas pelos três métodos e 3 dias de repetição.....	97
Tabela 0-61 Resultado de ANOVA dos dados experimentais de cor.....	99
Tabela 0-62 Resultados de teste LSD de Fischer.	99

Lista de figuras

Figura 1 - Mapa de Timor Leste com seus 13 município (O cluster da Água em Timor-Leste, 2017)	2
Figura 2 - Equação de reação do alumínio com eriocromo cianina R (Schullery, et al) 15	
Figura 3 - Reação química- de dissolução do ferro em águas subterrâneas (Adaptado: Sawyer et al, 2004, p.659)	16
Figura 4 – Equação da reação de ferro com ortofenantrolina (Adaptado: Sawyer et al, 2004, p.659).....	17
Figura 5 - Formação de nitrito no ambiente aquático (Sawyer et al, 2004, p.634)	18
Figura 6 - A equação da reação de formação dos compostos nitrosaminas	18
Figura 7 - Equação de reação de nitrito com sulfanilamida e com cloreto de N-(1-naftil) - etilenodiamina (Patton & Kryskalla, 2011, p.3).....	19
Figura 8 - Formação de nitrato no ambiente aquático (Sawyer et al, 2004, p.634).....	20
Figura 9 - Equação de reações entre amônio, fenol, hipoclorito de sódio e catalisada por nitroprussiato de sódio ((Solarzano, 1969).....	23
Figura 10 - Reações da dureza temporária (Sawyer et al 2004, p.569).....	26
Figura 11 - Equações da reação de complexação dos iões M^{2+} com Negro de Eriocromo T e com EDTA) (Sawyer et al, 2004, p.567).	27
Figura 12 - Equação das reações químicas formação bicarbonatos no ambiente aquático	27
Figura 13 - Equação das reações químicas pela titulação carbonato e bicarbonatos (Sawyer et al., 2004, p.566).	28
Figura 14 - Esquema de um elétrodo de vidro para medir o pH (Consultado em 15 de dezembro 2017: https://www.ebah.com.br/content/ABAAABs1EAI/estudo-ph?part=3)	30
Figura 15 - Esquema de um condutivímetro (Consultando em 08 de dezembro de 2017 http://marinespecies.org/introduced/wiki/Salinity_sensors).....	32
Figura 16 - espectro de solução padrão que apresentava a mesma cor que a amostra ...	34
Figura 17 - equações para determinar os coeficientes de x e y (Greenberg et al, 1999)	36
Figura 18 - Diagrama CIE de Cromaticidade https://www.ecse.rpi.edu/~schubert/Light-Emitting-Diodes-dot-org/chap17/?C=N;O=D	37
Figura 19 - Diagrama tricromático (consultado em 10 de setembro 2018: https://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/002/apha.method.2120.1992.html).....	38
Figura 20 - equação para determinar o índice amarelares (YID1925)	39

Figura 21 - Diagrama índices amarelares versus APHA/Hazen= mg/L de Pt (Hunter & Road, 1981, p. 610)	40
Figura 22 - Comprimento de onda máxima do complexo de alumínio (tirada pelo Autor)68	
Figura 23 - Curva de calibração de alumínio	69
Figura 24 - Comprimento de onda máxima (511,0 nm) do complexo de Ferro (tirada pelo Autor)	71
Figura 25 - Curva de calibração de ferro	72
Figura 26 - curva de calibração do N-nitrito	75
Figura 27 - Curva de calibração do N- nitrato (método A)	78
Figura 28 - Curva de calibração do N- nitrato (método B)	79
Figura 29 - Curva de calibração do amónio	83
Figura 30 - Comprimento de onda selecionado para determinar a cor (tirada pelo Autor)91	
Figura 31 - Curva de calibração da cor para o método B	93
Figura 32 - Curva de calibração da cor para o método C	95

Lista de Abreviaturas e Siglas

ANOVA – Análise de variância

BAD- Banco Asiático para o Desenvolvimento

BM- Banco Mundial

CE- Comissão Europeia

DFAT- Departamento Australiano de Negócios Estrangeiros e Comercio

DGAS- Direção Geral de Água saneamento

DNSA- Direção Nacional dos Serviço da Água

DNCQA- Direção Nacional de Controlo e Qualidade da Água

EU -União Europeia

EDTA - ácido etilenodiamina tetra-acético

JICA- Agência Internacional Japonesa para a Cooperação

JMP- Programa Conjunto de Monitoramento (Joint Monitoring Programa)

LD e LQ – limite de deteção e limite de quantificação

LSD - diferença menor significativa (Least Significant Difference)

MOP- Ministério Obras Públicas

ONG- Organizações Não Governamentais

OMS- Organização Mundial de Saúde

PNUD- Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento

R^2 – Coeficientes de determinação

SAS- Serviço de Água e Saneamento

SDT – sólidos dissolvidos totais

TCU – unidade de cor verdadeiro

U.S. EPA- Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos América

UNICEF - Fundo das Nações Unidas para a Infância

UV-Vis - ultravioleta visível

UNTL – Universidade Nacional de Timor Lorosae

VMA-Valore máximo aceitável

WASH – Água, Saneamento e Higiene (Water, Sanitaton & Higiene)

YID1925 – índice de amarela

1º Capítulo Acesso à água potável em Timor-Leste

Neste capítulo constituído por quatro partes é apresentada uma breve introdução sobre a contextualização do abastecimento da água em Timor-Leste, enquadramento legal da gestão e qualidade da água consumida em Timor-Leste, legislação sobre o controlo qualidade da água, dados sobre qualidade da água e objetivo do presente trabalho.

1.1 Contextualização do abastecimento de água em Timor-Leste

Tal como o ar que respiramos, a água é fundamental para a vida na Terra porque nenhum ser vivo (animal ou planta) sobrevive sem ela. Para manter-se saudável, uma pessoa deve beber, pelo menos, 2 a 3 litros de água por dia de modo a equilibrar o corpo e ajudar nos processos metabólicos (*Charana, 2008*).

A água é um recurso natural necessário à existência dos seres vivos e, como tal, deve ser protegido a fim de ainda ser possível a sua utilização por um longo período de tempo na Terra. Em geral, a água que se encontra na Terra não está em estado puro, mas contém várias substâncias químicas e microrganismos. Portanto, para ter água potável de qualidade é necessária uma boa gestão preventiva, de modo a evitar riscos para a saúde humana (*OMS, 2011 p.12*).

Timor-Leste é um país que se localiza na ilha de Timor, no sudeste Asiático e que ocupa uma área total de 15.000 km². A capital do país é a cidade de Díli e as suas línguas oficiais são o português e o tétum. O país é constituído por 13 distritos e cada distrito divide-se em diversos subdistritos (*Figura 1.1*). Segundo o censo da população em 2015, a população de Timor é de 1.167.242 pessoas. As bacias hidrográficas que existem no território de Timor-Leste são 115, algumas das quais ocupam áreas de menos de 50 km², enquanto outras ocupam mais de 400 km², (*O cluster da Água em Timor-Leste, 2017*). Timor-Leste é um país novo (independente há 16 anos). Um dos grandes desafios para um país que enfrenta muitos problemas de desenvolvimento, é poder proporcionar água potável para todos os seus cidadãos.



Figura 1 - Mapa de Timor Leste com seus 13 município (O cluster da Água em Timor-Leste, 2017)

O sistema de abastecimento de água em Timor-Leste, principalmente na capital, foi construído no tempo dos Portugueses e dos Indonésios. Em 1999, Timor-Leste foi separado totalmente da Indonésia, e cerca de 70 % das infraestruturas foram destruídas pela Indonésia, incluindo os materiais da instalação para abastecimento de água. Depois da restauração da independência em 2002, o governo pediu o apoio do governo do Japão, através da Agência Internacional Japonesa (JICA), para reconstruir o sistema de abastecimento da água, principalmente na capital Díli (*Project for the Development of a Water Supply Service in Dili*, 2012).

Segundo o censo de 2015, a água para fins domésticos, principalmente para beber, para as populações timorenses é obtida de várias fontes conforme sumariado na Tabela 1.

Tabela 0-1 Fontes de água para beber para as habitações em Timor-Leste

Fontes da água	Percentagem (%)
Canalizada ou bombeada no interior	5,0
Canalizada ou bombeada no exterior	12,3
Fontanário público	41,2
Furo ou poço	6,6
Poço ou fonte protegido	7,5
Recolha de água da chuva	0,3
Água engarrafada	1,8
Poço ou fonte não protegido	8,9
Água engarrafada de 20 L	0,9
Rio, lagos e canal de irrigação	14,2

Segundo dados de 2013, da Organização Mundial de Saúde para Timor-Leste, a mortalidade infantil para as crianças menores de 5 anos, é de 55 mortos por 1000 nascidos vivos e mortalidade infantil é de 46 por 1000 nascimentos, que é superior à mortalidade infantil média do Sudoeste Asiático. Essa mortalidade está relacionada com má nutrição e várias doenças infecciosas, principalmente pneumonia, diarreia, malária, dengue e tuberculose (*Nery et al., 2015*).

Entre novembro de 2009 e abril de 2010, foi feito um estudo da qualidade da água potável pelo Ministério da Saúde com o apoio da Organização Mundial da Saúde através da Organização Regional para Sudeste Asiático. Realizaram-se análises laboratoriais em águas destinadas ao consumo humano, em quatro distritos, *Lautem, Covalima, Aileu e Díli*, tendo sido analisadas 91 amostras. Os resultados mostraram que cerca de 70 % da água está contaminada por microrganismos, que causam várias doenças, tais como diarreia, cólera, febre tifoide etc. Para melhorar a qualidade de vida da população devem ser criadas condições de acesso a água de qualidade que seja distribuída na rede pública (*Ministério da saúde, 2010*).

Para solucionar a problema da potabilidade da água em todo o território de Timor-Leste, o governo, através do Ministério competente, tem colaborado com parceiros do desenvolvimento internacional, tais como: União Europeia (EU), Banco Asiático para o Desenvolvimento (BAD), Agência Internacional Japonesa (JICA), Departamento Australiano de Negócios Estrangeiros e Comércio (DFAT), Banco Mundial (BM), Agência Norte-Americana para o Desenvolvimento Internacional (USAid), entre outros (*O cluster da Água em Timor-Leste, 2017*). O BAD e a JICA são responsáveis pelos sistemas de distribuição da rede pública, principalmente na capital e áreas urbanas, enquanto o sistema de abastecimento das zonas rurais depende de outras parcerias. Além destes parceiros, há também Organizações Não Governamentais (ONG) e instituições privadas que são igualmente importantes no fornecimento da água potável para o consumo público.

A WaterAid, organização não-governamental australiana, começou a trabalhar desde 2005 como responsável pelo fornecimento e abastecimento da água principalmente nos distritos de Liquiçá e Manufahi. Esta organização também está envolvida no desenvolvimento do plano estratégico do sector WASH (*Water, Sanitaton & Higiene*), juntamente com outros parceiros (AusAID, UNICEF e o Governo).

Na Tabela 2 apresenta-se a percentagem dos habitantes com acesso a água de fontes melhoradas, em todo o território de Timor-Leste, de acordo com o censo de 2015. Segundo a Organização Mundial de Saúde, entende-se por fonte de água melhorada aquela que, pela natureza da sua construção, protege adequadamente da contaminação exterior, principalmente, da matéria fecal. São consideradas fontes de água melhorada, as seguintes: água canalizada para interior e exterior, fontenário público, furo ou poço protegido, nascentes protegidas e recolha da água da chuva (*OMS, 2011, p. 85*).

Tabela 0-2 percentagem (%) dos habitantes com acesso a água de fontes tratada/ melhorada, em Timor-Leste

Distritos	Percentagem (%) dos habitantes
Aileu	71,7
Ainaro	62,3
Baucau	54,2
Bobonaro	79,4
Covalima	75,7
Díli	95,7
Ermera	67,2
Lautém	69,9
Liquiça	79,2
Manatuto	82,5
Oecússi	41,7
Viqueque	39,3
Zona rural	68,6
Zona urbana	91,5
Total Timor-Leste	74,7

Segundo os resultados do censo de 2015 apresentados na Tabela acima, vemos que entre 68,6 % e 91,5 % da população rural e urbana, incluindo a da capital, respetivamente, têm acesso a fontes de água melhorada. Mesmo quando esta é fornecida às populações, essa distribuição pode não ocorrer durante as 24 horas, mas por curtos períodos de 4 a 6 horas diárias.

O governo, através dos serviços básicos de abastecimento, tem como compromisso continuar a investir no sistema de abastecimento da água canalizada de modo a garantir que até 2020, 80 % nas zonas rurais e 100 % nas zonas urbanas, bem como todas as escolas públicas terão acesso a água potável (*Water Supply and Sanitation in Timor-Leste*, 2014).

1.2 Enquadramento legal da gestão e qualidade da água consumida em Timor-Leste.

1.2.1 Definição de Água Potável

A Organização Mundial de Saúde definiu que a água destinada ao consumo humano, é a que não representa nenhum risco significativo para a saúde quando é consumida (*OMS, 2011, p.1*). Os estados membros da Comissão Europeia também referiram que a água destinada ao consumo humano deve ser salubre e limpa, que se caracteriza pela não contaminação por microrganismos, parasitas, substâncias químicas em concentrações que podem prejudicar a saúde, e também atende aos requisitos mínimos estabelecidos pelas normas (*Diretiva 98/83/CE*).

Segundo o Decreto-Lei nº 5/2009, artigo 2 de Timor-Leste “a água potável é a água que foi submetida a um processo laboratorial e considerada própria para o consumo humano pelos serviços da saúde”.

Segundo a Organização Mundial de Saúde (*OMS, 2011, p.55*), água potável captada de várias fontes incluindo rios e lagos, tem de passar necessariamente por vários tratamentos distintos, antes da sua distribuição, tais como: a coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção. O tratamento de coagulação tem início com adição de um coagulante químico, geralmente sais de alumínio ou ferro. Esses coagulantes, em contacto com a água, vão formar hidróxidos de metais que se depositam (floculam), arrastando consigo as impurezas que estão em suspensão na água, sendo posteriormente removidos por sedimentação/decantação, consistindo a fase seguinte no processo de filtração. Existem várias técnicas de filtração dependendo do filtro utilizado, incluindo carvão ativado, areia e membranas filtrantes (microfiltração, ultrafiltração) com o objetivo de reter as restantes impurezas. Depois da filtração, já na técnica de desinfecção, a que é mais aplicada nos tratamentos de água potável é a cloração e serve para matar os microrganismos que prejudicam a saúde humana.

Existe pouca informação sobre o tratamento da água em Timor. Tanto quanto é do nosso conhecimento o tratamento da água destinada ao consumo humano apenas é feito em Dili em três estações; Bemos (2600 m³/dia), Lahane (2600 m³/dia), e Banamauk (600 m³/dia), sendo a água posteriormente distribuída através de uma rede de condutas de 14,5

km (*Project for the Development of Water Supply Service in Dili, 2012*). No entanto, em relação à população fora da capital, não se encontraram informações disponíveis. Em geral, na maioria dos casos, a água que chega às casas dos consumidores das zonas rurais não é tratada.

Após os tratamentos da água, a distribuição e armazenamento são muito importantes de forma a garantir a qualidade da água que chega aos consumidores, porque durante a distribuição da água são necessários várias horas e dias para que esta chegue aos consumidores, e neste intervalo de tempo a água pode ser contaminada (*Heibati et al., 2017*).

1.2.2. Órgãos Responsáveis pelo abastecimento e da Qualidade da Água para Consumo Humano

Em Timor-Leste, o Decreto-Lei nº 4/2004 estabelece que a distribuição da água é gerida pelo Serviço de Água e Saneamento (SAS), mais tarde convertido em Direção Geral de Água e Saneamento (DGAS) através do Diploma Ministerial 23/MOP/2013. Segundo o artigo 3 deste diploma, a missão da DGAS é: “assegurar a orientação geral e coordenação integrada de todos os serviços centrais do Ministério das Obras Públicas (MOP) com atribuições nas áreas da qualidade e distribuição de água, saneamento básico e tratamento de águas residuais e industriais e dos resíduos sólidos”. Este mesmo diploma define a estrutura orgânica da Direção Geral de Água e Saneamento (DGAS), constituída por três direções, nomeadamente, Direção Nacional dos Serviços da Água (DNSA), Direção Nacional de Saneamento Básico (DNSB) e Direção Nacional de Controlo e Qualidade da Água (DNCQA). O artigo 6 no mesmo diploma define que a Direção Nacional dos Serviços de Água (DNSA) é constituída por 13 departamentos em que o responsável de cada município fiscaliza e assegura o sistema de fornecimento de água destinada ao consumo humano. Já o artigo 19 deste diploma define que a responsabilidade da realização de análises laboratoriais dos parâmetros da qualidade da água é da Direção Nacional de Controlo e Qualidade da Água (DNCQA).

No dia 29 de junho de 2016, o governo, através do Decreto-Lei nº 26/2016, criou a Autoridade de Inspeção e Fiscalização da Atividade Económica, Sanitária e Alimentar (AIFAESA, I: P) que é um Instituto Público responsável pela execução do Decreto-Lei nº 5/2009, que define os parâmetros para monitorização para água potável. No entanto, esta direção não está em funcionamento, sendo as suas funções atribuídas à DNSA.

1.2.3 Legislação referente aos padrões de qualidade da água em Timor-Leste

Os contaminantes presentes na água dependem da contaminação causada pelo meio de onde vem, e como em Timor não há indústrias em grande escala, os principais contaminantes são os efluentes domésticos e de pequenas indústrias, o uso de fertilizantes na agricultura, os deslizamentos das terras, a ocorrência de chuvas, e a erosão entre outros.

A Organização Mundial de Saúde não define os padrões específicos para controlo da qualidade da água potável, mas recomenda que cada país estabeleça a sua norma de padrões com base nos aspetos sociais, culturais e económicos (*OMS, 2011 p.19*). Para assegurar a qualidade da água potável a Comissão Europeia estabeleceu, em 1998, os padrões mínimos para água destinada ao consumo humano, que constam no anexo I (parte A, B e C) e no anexo II (parâmetros de rotina e inspeção) da Diretiva 98/83/CE.

O anexo I do Decreto-Lei nº 5/2009 Timor-Leste classifica os parâmetros de qualidade da água em três partes: A (microbiológicos), B (químicos) e C (indicadores). Já o anexo II define os parâmetros de monitorização (de rotina e de inspeção).

Os parâmetros microbiológicos são de extrema importância no controlo da qualidade da água, porque permitem verificar a presença dos microrganismos presentes, enquanto os parâmetros químicos indicam os limites máximos de algumas substâncias químicas que podem estar presentes na água. Por sua vez, os parâmetros indicadores incluem alguns dos parâmetros microbiológicos e químicos considerando-se os mais representativos para avaliação da qualidade da água destinada ao consumo humano.

Os parâmetros do controlo de rotina que estão listados na Tabela 3 correspondem na sua grande maioria aos parâmetros indicadores, que surgem com maior probabilidade e devem ser avaliados rotineiramente ou com periodicidade determinada. O seu objetivo é fornecer informações regulares sobre as condições de potabilidade da água com base nas características organoléticas, microbiológicas, físico-químicas e também verificar a eficiência dos tratamentos da água por coagulação e desinfecção. Já o controlo de inspeção refere-se aos parâmetros que apresentam menor probabilidade de estar presentes, incluindo todos os parâmetros estabelecidos pelas normas, e tem como objetivo verificar informações sobre se os valores estabelecidos pelas normas estão a ser cumpridos. Este Decreto-Lei é assim considerado o principal instrumento legal para o controlo da qualidade da água fornecida pelo “sistema de abastecimento público, rede de distribuição, camiões ou navios-

cisterna, ou a água utilizada nas empresas da indústria alimentar ou posta à venda em garrafas ou em outros recipientes”.

Tabela 0-3 Listagem dos parâmetros de Rotina (Decreto-Lei nº 5/2009)

Listagem dos parâmetros de Rotina	Valor máximo aceitável (VMA)	Unidades
Parâmetros indicadores		
Alumínio	200	µg/L Al
Ferro	200	µg/L Fe
Amónio	0,5	mg/L NH ₄
pH	6,5-8,5	unidades de pH
Condutividade	2500	µS/cm
Turbidez	4	UNT
Cor	20	mg/L PtCo
Sabor	3	Fator de diluição
Cheiro	3	Fator de diluição
Número de colónias a 22°C e 37°C	100	Número/250 mL
Bactérias coliformes	0	Número/100 mL
Clostridium perfringens incluindo esporos	0	Número/100 mL
Outros parâmetros não incluídos na lista dos parâmetros indicadores		
Parâmetros químicos		
Nitritos	0,5	mg/L NO ₂ ⁻
Desinfetante residual	Não indicado	
Parâmetros Bacteriológicos		
Escherichia coli (E.coli)	0	Número/250 mL
Pseudomona aeruginosa	0	Número/250 mL

Note-se, no entanto, que existem algumas limitações quer da disponibilidade dos laboratórios quer dos recursos humanos para o cumprimento do estabelecido neste decreto (técnicos profissionais). Atualmente, a análise da qualidade da água destinada ao consumo humano só se realiza em Díli no laboratório da Direção Nacional dos Serviços da Água. O laboratório foi apoiado por parceiros internacionais tais como a JICA e a AUSAID. Este laboratório apenas monitoriza regularmente a qualidade da água do sistema de abastecimento destinada ao consumo público em Díli, não havendo monitorização regular da qualidade da água fora da capital (*Water Supply and Sanitation in Timor-Leste, 2014*). A qualidade da água, bem como a identificação de locais de captação apropriados para distribuição nas zonas rurais, são questões a incluir num plano de ação num futuro próximo, uma vez que é uma

grande preocupação o controlo de qualidade e fornecimento da água de abastecimento a estas zonas.

1.3 Dados sobre a qualidade da água em Timor

Apesar de, como anteriormente referido, haver indicação de que o laboratório da DNSA faz análises regulares à água de Díli não foi possível, até ao momento, aceder ao resultado destas análises. Também não se encontram com facilidade dados na literatura sobre a qualidade da água em Timor, tendo-se encontrado apenas duas referências sobre esse assunto.

Num estudo de 2010, foi feita pela Ministério da Saúde de Timor-Leste e apoiado pela Organização Mundial de Saúde, apresentou os resultados das análises de 59 amostras recolhidas em 4 distritos; Lautem, Covalima, Dili e Aileu (*Ministério de Saúde, TL, 2010*). Essas amostras correspondem a 22 nascentes e 37 águas subterrâneas. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 0-4 Dados dos parâmetros químicos testados

Parâmetros (unidades)	59 amostras de fontes diferentes			
	Valor mínimo	Valor máximo	Média de 59 amostras	Valor recomendado para Timor-Leste
pH	6,2	8,9		6,5-8,5
SDT (mg/L)	9	60300	8157,2	600 (OMS)
Temperatura (°C)	19,6	32,7	27,1	-
Turbidez (UNT)	0,2	68,2	10,5	5
Fe (mg/L)	0	288	7,1	0,3
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	0	650	54,6	250
F ⁻ (mg/L)	0	0,1	0,18	1,5
NO ₃ -N (mg/L)	0	50	7,9	10
As (mg/L)	0	0	0	0,01

Conforme os resultados da Tabela 4, após testadas as 59 amostras de água de diferentes fontes, verifica-se que os parâmetros que apresentam maior valor em algumas fontes de água são: ferro, nitrato, turbidez e a quantidade total de sólidos dissolvidos. Entretanto, o fluoreto foi também encontrado em algumas amostras de água. Embora esteja dentro do limite permitido, a OMS recomenda na monitorização da qualidade da água em Timor-Leste seja dada uma atenção especial as concentrações do fluoreto e nitrato. Esta

tabela está conforme apresentada pelos Autores entendendo-se o valor de zero como não detetada (nd) (*Ministério da Saúde, 2010*).

Num estudo de 2006, foram analisadas amostras recolhidas em 3 locais da aldeia Tangkae em dois dias diferentes. Os locais foram: Laratema, correspondente a uma fonte de água de nascente, Airabat, correspondente a água de poço e Fatnamudo correspondente a água de rio, e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5 (*Michael, 2006*,).

Tabela 0-5 Dados dos parâmetros testados (Michael, 2006)

Parâmetros (unidades)	Valores recomendados pelo OMS para Timor-Leste	Laratema (Nascente)		Airabat (poço)		Fatnamudu (rios)	
Testes físicos							
pH	6,5 – 8,5	7,6	6,9	7,1	6	7,6	6,8
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	ni	0,9	108,1	1,25	50,9	1,06	109,9
TSS (mg/L)	Ni	-	-	-	-	-	-
SDT (mg/L)	1000	0,1	54	0,1	25,4	nd	54,9
Salinidade (‰)	Ni	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Ni	-	-	-	-	-	-
Turbidez (UNT)	5	2,1	0,9	12,4	4,6	6,5	10,1
Testes químicos							
$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/L)	1,5	nd	-	nd	-	nd	-
$\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/L)	10	nd	-	0,4	-	nd	-
$\text{NO}_2\text{-N}$ (mg/L)	1	0,006	-	0,014	-	0,005	-
Fe (mg/L)	0,3	0,06	-	0,49	-	0,75	-
Mn (mg/L)	0,5	0,2	-	0,5	-	0,5	-
As (mg/L)	0,01	0	-	0	-	0	-
F^- (mg/L)	1,5	0,23	-	0,2	-	0,17	-
Cl^- (mg/L)	0,5	-	-	-	-	-	-
Dureza. Ca (mg/L)	ni	190		40		45	
Dureza (mg/L)	200	-	50	-	65	-	90
Alcalinidade Total (mg/L)	ni	-	70	-	70	-	75
SO_4^{2-} (mg/L)	250	-	-	-	-	-	-
Testes bacteriológicos							
Coliformes totais (NCF/100 mL)	0	1032	826	1320	494	2652	1172
E. coli (NCF/100 mL)	0	28	2	196	0	222	64

Nota: ni = não indicada; nd = não deteta; - = não testado; NCF = número de colónias formado

De acordo com os resultados apresentados na tabela acima, verificou-se que a qualidade da água em relação a parâmetros químicos está dentro dos valores recomendados, embora em alguns parâmetros seja ligeiramente superior. Entretanto os parâmetros que afetam mais a qualidade da água são a turbidez e os bacteriológicos, com valores muito superiores comparados aos valores recomendados (*Michael, 2006, p.45-46*).

1.4 Objetivos deste trabalho

Para que no futuro se possa garantir a qualidade da água destinada ao consumo humano, é necessário dotar os laboratórios do estado com condições técnicas e humanas, para verificar as condições de potabilidade, implementando as normas estabelecidas. Assim, com base nessas ideias, o autor propõe-se estudar e implementar os métodos adequados à análise dos parâmetros de controlo de rotina estabelecidos no Decreto-Lei nº 5/2009 e os parâmetros indicadores recomendado pelo Organização Mundial de Saúde para Timor-Leste.

2º Capítulo Parâmetros de Avaliação

Neste capítulo, são apresentadas considerações gerais sobre os seguintes parâmetros físico-químicos a ser analisados e os respectivos métodos de análise: alumínio, ferro, nitrato, nitrito, amônio, sólidos dissolvidos totais, dureza, alcalinidade, pH, condutividade e cor.

2.1. Alumínio (Al)

O alumínio é um dos elementos metálicos mais abundantes na crosta terrestre, e a sua massa corresponde a cerca de 8,1 % desta. Embora seja abundante, o alumínio nunca se encontra em estado puro na natureza, mas sim combinado com outros elementos formando compostos minerais. Por exemplo, os compostos do grupo dos silicatos como feldspatos, micas e argila, são os minerais mais abundantes na crosta terrestre. O alumínio pode entrar nas águas distribuídas para consumo humano de duas formas: uma delas ocorre naturalmente, e resulta de o alumínio ser libertado para o meio ambiente aquático devido a dissolução de rochas e minerais, e a outra forma é resultado do tratamento com agentes coagulantes contendo alumínio no processo de tratamento para eliminar a matéria orgânica, cor, turbidez e microrganismos (*OMS, 2011, p.311*).

O sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) é um dos coagulantes mais utilizados no tratamento de água, com o objetivo de precipitar os compostos e materiais sólidos em suspensão, havendo uma grande probabilidade de ficar alumínio nas águas e assim prejudicar a saúde humana (*Matilainen et al, 2010*). A concentração de alumínio que fica na água depois do tratamento é mais significativa do que a concentração que aparece nas águas naturalmente. Durante o tratamento devem considerar-se algumas formas para reduzir a concentração do alumínio presente na água distribuída, tais como a otimização do pH na gama 5,2-8,8, que permite a formação de flocos do composto predominante na forma hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, que é um composto sólido insolúvel (precipitado), e é removido por decantação (*Cleto, 2008*).

A presença de uma elevada concentração de alumínio no organismo humano pode provocar efeitos neurotóxicos, principalmente a doença de Alzheimer. Uma relação positiva entre exposição ao alumínio e a doença de Alzheimer foi apresentada pela OMS, mas esta relação ainda não está completamente provada (*OMS, 2011, p.311*).

Nos Estados Unidos da América o valor máximo recomendado para o alumínio em água potável é 0,2 mg/L (*U.S, EPA, 2012, p.10*), e o valor máximo recomendado, conforme indicado no Decreto-Lei nº 5/2009 da República de Timor-Leste é 200 µg/L, ou seja, o mesmo limite máximo estabelecido pela EPA e pela Comissão Europeia (*Diretiva, 98/83/CE, 1998*). Segundo o Decreto-Lei definiu, o alumínio faz parte dos parâmetros incluídos no controlo de rotina, e deve ser analisado quando é utilizado no processo de tratamentos coagulação/floculação.

A determinação do alumínio presente na água pode ser feita por várias técnicas, nomeadamente: espectrofotometria de absorção atômica (EAA), espectrofotometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) e espectrofotometria de absorção no ultravioleta visível (UV-Vis). Embora a espectrofotometria de UV-Vis possa apresentar interferências devidas a fluoreto e fosfato, as quais não estão presentes nas técnicas de ICP-AES e EAA, estas apresentam custo de aquisição e manutenção elevados, quando comparadas com UV-Vis, a qual, além de custos inferiores, requer equipamento que apresenta maior simplicidade na sua utilização. A espectrofotometria de absorção atômica apresenta um limite de deteção para o alumínio de 1,0 mg/L, pelo que o método não é adequado para a determinação de alumínio nos níveis de concentração pretendidos, uma vez que, tal como anteriormente referido, o valor máximo estabelecido pelo Decreto-Lei nº5/2009 de Timor-Leste, é de 200 µg/L. A espectrofotometria de absorção no UV-Vis com eriocromo cianina R é um dos métodos adequados para a determinação do alumínio na água, uma vez que a concentração mínima detetável, para este método, é de 6 µg/L ou 0,006 mg/L (*Greenberg et al., 1999, p.434*) e foi este o método selecionado para a análise do alumínio neste trabalho.

A determinação da concentração do alumínio baseia -se na sua reação com eriocromo cianina R a pH 6,0, originando um complexo de cor vermelha rosada, com máximo de absorvência ao comprimento de onda 535 nm (Figura 2).

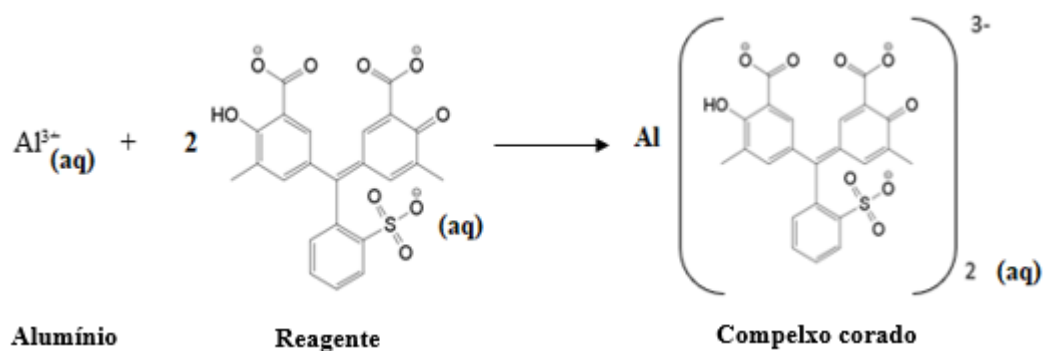


Figura 2 - Equação de reação do alumínio com eriocromo cianina R (Schullery, et al)

A absorvência é diretamente proporcional á concentração do alumínio presente, e é calculada através da curva de calibração obtida analisando uma série de soluções padrão.

A intensidade da cor da solução, após adição do reagente complexante, depende da concentração do alumínio mas pode também ser influenciada por vários fatores incluindo o tempo de reação com o reagente de desenvolvimento da cor e a temperatura; se a reação for mais rápida, é imediatamente atingida a intensidade máxima de cor (máxima absorvência), se a reação ocorre lentamente, a intensidade máxima de cor demora mais tempo até ser atingida e quanto maior a temperatura, mais rápida é a reação. A intensidade de cor desenvolvida também depende do pH, por isso a amostra tem que ser tamponada com uma solução tampão de acetato/ácido acético para manter constante um pH de 6,0. A alcalinidade da amostra também influencia a intensidade de cor formada, porque pode alterar o pH do meio de reação, e diminuir a quantidade do complexo corado formado.

No processo de medição do alumínio, existem várias espécies que podem interferir, incluindo ferro e manganês que têm a possibilidade de formar complexos com o mesmo reagente. Estas interferências podem ser eliminadas por adição de uma solução de ácido sulfúrico e ácido ascórbico, de forma a reduzir o Fe (III) para Fe (II), e complexar fortemente o Fe(II) e o Mn (II), evitando a reação com o eriocromo cianina R (*Schullery et al.p.3*). O fluoreto presente na amostra pode originar um erro negativo da medição. Uma técnica de reduzir o erro devido ao fluoreto, é construir a curvas de calibração com soluções padrão de alumínio, contendo uma concentração de fluoreto igual à da amostra. Para concentrações de fosfato inferiores a 10 mg/L, este não interfere (*Greenberg et al., 1999*).

2.2 Ferro (Fe)

O ferro é um dos metais de transição mais conhecidos e também um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre e não se encontra isolado na natureza, aparecendo sempre sob a forma de minerais nomeadamente; hematite (Fe_2O_3), pirite (FeS_2) e siderite (FeCO_3). No ambiente aquático o ferro no estado Fe(II) é muito solúvel em água. Quando sofre oxidação é transformado em Fe(III) , originando hidróxido de ferro Fe(OH)_3 , ou outros sais não solúveis que precipitam e dão uma cor acastanhada à água (Greenberg *et al*, 1999, p.470). Como habitualmente as águas subterrâneas têm concentrações elevadas de dióxido de carbono, o carbonato de ferro dissolve-se em água, mantendo-se em solução desde que as condições sejam anaeróbicas (Sawyer *et al*, 2004, p.659):

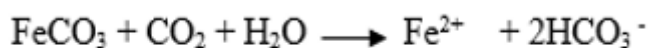


Figura 3 - Reação química de dissolução do ferro em águas subterrâneas (Adaptado: Sawyer *et al*, 2004, p.659)

O ferro presente na água destinada ao consumo humano pode ter origem na utilização de sal de ferro como agente coagulante. A concentração do ferro residual após o tratamento é mais significativa que a de origem natural. Quando a água entra em contacto com oxigénio, pode ocorrer a oxidação de Fe(II) para Fe(III) , e nessas condições há possibilidade de alteração da qualidade da água, principalmente a cor que fica avermelhada (Greenberg *et al*, 1999).

A alta concentração em ferro na água de abastecimento público pode implicar o crescimento de bactérias, ter efeitos nocivos nos equipamentos domésticos (utensílios de cozinha, máquina de lavar, etc) e pode produzir cor e turvação. Em concentração superior a 0,3 mg/L também é responsável pelo aparecimento de sabor e odor (OMS, 2011 p.226).

A Organização Mundial de Saúde não estabelece o valor de referência para o ferro, porque as concentrações encontradas na água para consumo humano não apresentam qualquer problema para a saúde. O ferro é um elemento essencial para os organismos vivos, sendo a dose diária recomendada de 1,5 mg a 2,5 mg. No entanto, doses muito elevadas podem ter um efeito tóxico (Charana, 2008, p.7). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA) estabelece que a concentração de ferro não deve exceder 0,3 mg/L (U.S. EPA, 2012). Segundo o Decreto-Lei nº 5/2009 de Timor-Leste que estabelece a norma de qualidade da água, o valor paramétrico para o ferro é de 200 µg/L.

Existem vários métodos para determinação do ferro presente na água destinada para consumo humano, tais como: espectrofotometria de absorção atômica de chama (EAA) com a concentração limite detetável de 0,02 mg/L, a espectrofotometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) com limite detetável de 6,2 µg/L (*Martin et al, 1994*), e espectrofotometria de absorção molecular no ultravioleta visível (UV-Vis) com limite detetável de 10 µg/L (0,01 mg/L). Estas técnicas permitem analisar água natural e a água destinada ao consumo humano, visto que apresentam boas sensibilidades e baixos limites de detecção. O ICP-AES e EAA são métodos de elevados custos de aquisição e manutenção quando comparados com a espectrofotometria UV-Vis, que também é um método mais simples.

A determinação da concentração de ferro pelo método espectrofotométrico baseia-se na formação do complexo de cor laranja avermelhada, através da reação com ortofenantrolina (figura 4), em condições ácidas de pH 3,2-3,3. O complexo corado absorve a radiação de luz visível ao comprimento de onda 510 nm.

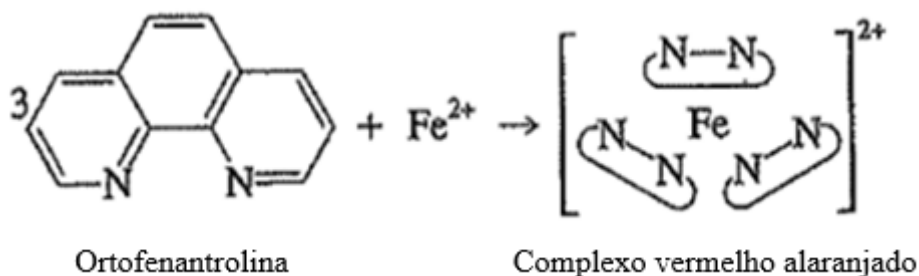


Figura 4 – Equação de reação de ferro com ortofenantrolina (Adaptado: Sawyer et al, 2004, p.659)

Para determinar o ferro total em água, é necessário reduzir o Fe(III) a Fe(II) adicionando uma solução de hidroxilamina com aquecimento. A reação de ferro com o reagente ocorre lentamente e depende do pH da solução, e na gama do pH 2,9-3,5 a reação ocorre rapidamente.

Esta análise de ferro pode ser influenciada por alguns aniões e iões metálicos. Entre os aniões que impedem a formação do complexo de ferro encontram-se o cianeto, nitrito e fosfato (polifosfato mais do que fosfato), cujas interferências podem ser eliminadas por fervura em meio ácido. As interferências devidas a iões metálicos, como bismuto, cádmio, mercúrio, molibdato que competem com o ferro para a formação do complexo, podem ser eliminadas por adição de excesso de solução de ortofenatrolina. As interferências causadas pelos iões metálicos tais como, zinco, crómio, cobalto, cobre e níquel apenas aparecem

quando as concentrações destes íons relativamente à do ferro são da ordem de 10 vezes superiores para zinco, 5 vezes para o cobalto e cobre, e 2 vezes para níquel. As interferências de agentes oxidantes fortes são eliminadas por adição de excesso de solução de hidroxilamina, que é redutora (Greenberg et al, 1999, p.472).

2.3 Nitrito (NO₂⁻)

Um dos íons inorgânicos presentes na água prejudiciais para a saúde é o nitrito, que pode ocorrer naturalmente através do ciclo do nitrogénio, quer pela oxidação do amoníaco (NH₃), quer pela redução do nitrato. Estes processos (oxidação e redução) podem ocorrer nas estações de tratamento de esgotos, nos sistemas de distribuição de água e nas águas naturais (Greenberg et al, 1999, p.1172). O aparecimento do nitrito no ambiente aquático resulta da degradação de materiais orgânicos animais e vegetais através da atividade bacteriana, como se pode ver nas seguintes equações:

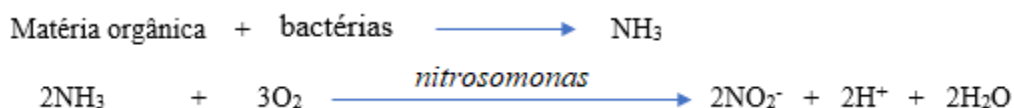


Figura 5 - Formação de nitrito no ambiente aquático (Sawyer et al, 2004, p.634)

A presença de nitrito na água apresenta riscos para a saúde humana, principalmente para as crianças. Os nitratos e nitritos são completamente absorvidos pelo corpo, e é muito importante considerar que o nitrato pode ser completamente convertido em nitrito, e quando o nitrito reage com a hemoglobina do sangue, esta não pode transportar oxigénio, podendo provocar a metahemoglobinemia (blue baby) (OMS, 2011, p.400). Além disso, o anião nitrito é capaz de formar nitrosaminas (RR'N-NO), que são compostos químicos carcinogénicos, através da reação do ácido nitroso (HNO₂) com amidas (RR'NH) (Greenberg et al, 1999, p.1172), tal como está apresentada na seguinte equação:

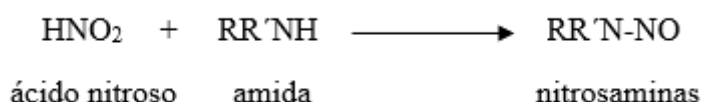


Figura 6 - A equação da reação de formação dos compostos nitrosaminas

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, o valor da concentração de nitritos em N ([N-NO₂⁻]) não deve exceder 1 mg/L para água de consumo público (U.S EPA, 2012), enquanto o Decreto-Lei nº 5/2009 de Timor-Leste, refere o nível

máximo de nitrito permitido de 0,5 mg/L de NO_2^- , e é um dos parâmetros obrigatórios nas análises de rotina da água, quando a água é desinfetada por cloração.

As técnicas para a determinação do nitrito em água para consumo público são a espectrofotometria de absorção no Ultravioleta Visível e a Cromatografia Iônica, as quais são de alta sensibilidade e seletividade. O método espectrofotométrico no Ultravioleta-Visível aplica-se no intervalo de concentrações de nitrito 0,01 mg/L a 1,0 mg/L.

A análise de nitrito é baseada na reação de diazotação que ocorre quando uma amostra é tratada com sulfanilamida, formando um composto diazo, o qual reage com cloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina em condições ácidas, no intervalo de pH 2,0-2,5, formando um composto de cor roxo avermelhado, com um máximo de absorvência a 543 nm (**Figura 7**) (Greenberg et al, 1999, p.1194).

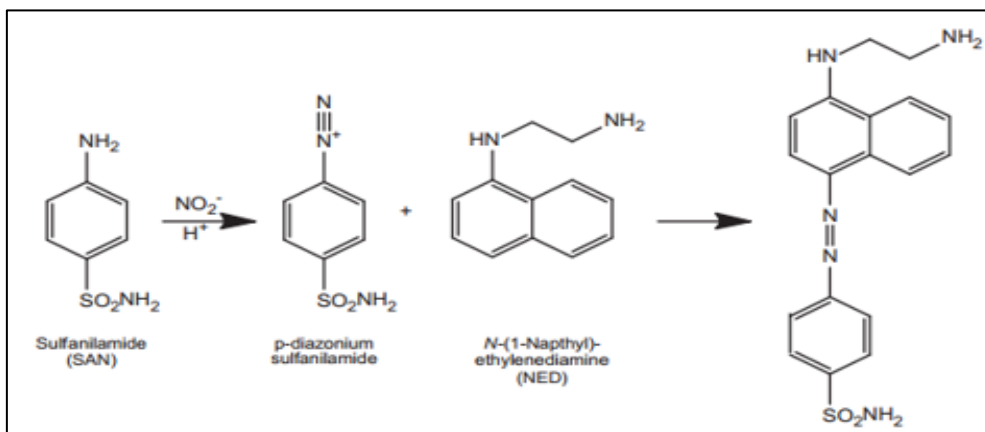


Figura 7 - Equação de reação de nitrito com sulfanilamida e com cloreto de N-(1-naftil) - etilenodiamina (Patton & Kryskalla, 2011, p.3)

Durante o processo de medição, o valor da absorvência pode ser influenciado pela presença de alguns íons metálicos, tais como antimônio, ouro, bismuto, ferro, chumbo, mercúrio, prata, e ainda pelos aniões cloro platinato (PtCl_6^{2-}) e meta vanadato (VO_3^{2-}), uma vez que precipitam nas condições em que se forma o composto corado. O cloro livre e o tricloreto de nitrogênio podem reagir com o reagente de sulfanilamida, produzindo uma cor indesejada. O íon cobre ocasiona valores inferiores de absorvências porque catalisa a decomposição do composto corado. Em geral, os sólidos em suspensão, que interferem no método de análise podem ser eliminados ou reduzidos por filtração (Greenberg et al., 1999, p.1194).

2.4 Nitrato

A água potável para consumo humano pode apresentar riscos para a saúde quando há presença de íon nitrato. O nitrato faz parte do ciclo do nitrogénio, é encontrado naturalmente no meio ambiente e é um importante nutriente para os vegetais. O nitrato pode estar presente quer nas águas superficiais quer nas subterrâneas, por introdução direta de NO_3^- no ambiente (exemplo de alguns fertilizantes) ou devido à oxidação do amoníaco ou de compostos orgânicos azotados, resultando da deposição de lixo doméstico, e de excreções de humanos e de animais (OMS, 2011, p.398). Na equação seguinte, está representada a oxidação, em ambiente aquático, do amoníaco com formação de nitrato pela atividade bacteriana em condições aeróbicas:

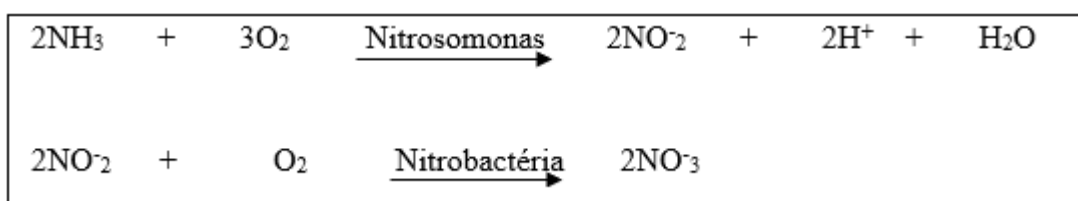


Figura 8 - Formação de nitrato no ambiente aquático (Sawyer et al, 2004, p.634)

O nitrato aparece, geralmente, em concentrações relativamente baixas nas águas superficiais, podendo aparecer em concentrações elevadas nas águas subterrâneas. O nitrato é encontrado em pequena quantidade no esgoto doméstico, mas pode ser encontrado acima de 30 mg/L nas águas residuais de estações com tratamentos biológicos nitrificantes ((Greenberg et al, 1999, p.1171). A concentração do íon nitrato presente na água superficial pode alterar-se rapidamente devido ao escoamento de fertilizantes, absorção pelo fitoplâncton e à desnitrificação por bactérias, enquanto que nas águas subterrâneas é relativamente lento (OMS, 2011, p.398).

A presença de nitratos na água potável em concentrações elevadas pode conter riscos para a hemoglobina dos idosos e, particularmente, das crianças, e resultar em doenças como cancro gástrico e intestinal (Ravindhranath, 2012). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA) estabelece que a concentração do nitrato em N não deve exceder 10 mg/L (U.S. EPA, 2012). Segundo o Decreto-Lei nº 5/2009 de Timor-Leste, o limite máximo de nitrato na água potável é de 50 mg/L.

Há vários métodos para determinação do nitrato presente na água destinada ao consumo humano, nomeadamente: espectrofotometria UV-Vis, cromatografia iónica,

eletroforese capilar e método espectrofotométrico após redução com cádmio em coluna (Greenberg et al, 1999, p. 1198).

Neste trabalho, o nitrato foi determinado pelos seguintes métodos: espectrofotométrico na região UV-Vis aos comprimentos de onda de 220 e 275 nm, e método espectrofotométrico após redução com cádmio, no comprimento de onda de 540 nm.

1) Método espectrofotométrico de UV-Vis (método A).

Este método é aplicado em águas com baixa concentração de matéria orgânica e baseia-se na medida de absorvência na região de ultravioleta a 220 nm e 275 nm. As amostras que contêm matéria orgânica podem absorver radiação a 220 nm e o nitrato não absorve a 275 nm. Portanto a medição da absorvência das amostras a 275 nm tem por objetivo corrigir o valor da leitura que corresponde ao nitrato. A absorvência relativamente ao nitrato na amostra e nos padrões, deve ser calculada com base na subtração do valor de absorvência medido ao comprimento de onda 220 nm e duas vezes o valor da absorvência a 275 nm ($A = A_{220\text{ nm}} - 2 \times A_{275\text{ nm}}$). Se o valor da absorvência a 275 nm multiplicado por dois representa mais do que 10 % da leitura da absorvência a 220 nm, este método não pode ser utilizado porque pode indicar a existência de grande quantidade de compostos orgânicos. A análise do nitrato é feita a partir da curva de calibração através das leituras das absorvências das soluções padrão, e da equação da reta respetiva (Greenberg et al, 1999, p. 1198).

A análise do ião nitrato por método espectrofotométrico UV-Vis pode ser influenciada por, nomeadamente matéria orgânica dissolvida e iões nitrito e crómio hexavalente (Cr^{6+}). As interferências causadas pelas partículas em suspensão podem ser eliminadas pela técnica de filtração e pela acidificação com ácido clorídrico com o objetivo de prevenir as interferências de hidróxido ou de carbonatos até concentrações de 1000 mg/L de CaCO_3 (Greenberg et al, 1999, p. 1199).

2) Método de redução com cádmio esponjoso (método B)

O método de redução com cádmio esponjoso é uma modificação do método padrão (redução com cádmio em coluna), mas tem sido bastante usado em publicações científicas recentes (Almeida et al., 2017; Brin, Rich, & Giblin, 2015) e é considerado um dos métodos mais eficazes para analisar o ião nitrato em amostras de águas naturais. O método foi proposto por Jones (1984) e o seu princípio baseia-se na redução do ião nitrato para nitrito na presença de cádmio esponjoso e solução tampão de cloreto de amónio/amoníaco (pH 8,5), podendo

este variar entre 5 e 10 pois neste intervalo de pH a reação não é afetada. A adição de soluções tampão tem como objetivo complexar os íons cádmio, acelerando a sua reação de oxidação (Jones, 1984).

Após redução com cádmio, o nitrato transforma-se em nitrito e a sua análise é feita pelo método anteriormente descrito para o nitrito, O composto corado absorve a radiação UV-Vis, no comprimento de onda 540 nm

A concentração do nitrato pode ser calculada, a partir da curva de calibração através das leituras das soluções padrão preparadas. No processo de medição de uma amostra com concentração elevada pode utilizar-se uma célula com um percurso ótico de 1 cm. No caso de uma amostra com concentração inferior a 2 μM , é recomendada a célula de 10 cm (Jones, 1984).

A análise do íon nitrato pelo método de redução com cádmio pode sofrer interferência devido aos materiais sólidos em suspensão e às matérias orgânicas coradas. Estas interferências podem ser eliminadas pelas técnicas de filtração e de precipitação. É possível ocorrer depósito de alguns metais na superfície de cádmio, sendo que este depósito pode fazer diminuir a eficiência do contacto entre a amostra e o cádmio. As interferências de ferro, cobre e outros metais podem ocorrer quando esses íons metálicos apresentem concentrações elevadas de alguns mg/L, e podem ser eliminadas com adição de solução de EDTA à solução tampão (Jones, 1984).

O método permite analisar o íon nitrato numa amostra que apresenta elevada concentração de materiais orgânicos e de materiais em suspensão.

2.5 Amónio (NH_4^+)

O amónio (NH_4^+), é um catião resultante da protonação do amoníaco (NH_3). O amoníaco é formado a partir da decomposição da matéria orgânica, animal ou vegetal, pela atividade de microrganismos (Sawyer *et al*, 2004, p.634). Além de a decomposição da matéria orgânica, a amónia também é produzida como consequência de atividade humana tendo origem em várias fontes, incluindo, resíduos de atividades agrícolas e de processos industriais (WHO, 2011, p.313). Hoje em dia há preocupação com a existência de elevadas concentrações de amoníaco em solução no ambiente aquático, principalmente nas águas e

destinadas ao consumo humano, pelo que estas devem ser controladas periodicamente para garantir a sua qualidade (*Sawyer et al, 2004*).

Do ponto de vista toxicológico, o amoníaco não tem influência direta na saúde humana, no entanto a sua presença interfere no processo de desinfecção com cloro, diminuindo a sua eficiência e resultando na formação de nitritos na água, o que resulta num sabor e odor desagradáveis. A sua presença na água potável é um dos parâmetros que indica contaminação da água com bactérias, lixos domésticos e detritos de origem animal (*OMS, 2011, p.313*).

Existem alguns fatores que se devem ter em conta para a seleção do método, como sejam a concentração e as interferências. Há diversas técnicas ou métodos para a determinação de amoníaco presente na água, tais como; o método volumétrico que se aplica a concentrações superiores a 5 mg/L de NH₃, o método do potenciométrico com um elétrodo seletivo que se aplica no intervalo de concentração de 0,03 mg/L até 1400 mg/L de NH₃, e o método espectrofotométrico com azul de indofenol, que se aplica a concentrações até 0,6 mg/L de NH₃. Uma vez que, como anteriormente referido o valor máximo referido pela legislação de Timor-Leste é de 0,5 mg/L de NH₃, conclui-se que o método do potenciométrico com elétrodo seletivo e o método espectrofotométrico são os mais adequados, comparando com o titulométrico. Por isso, o método com azul indofenol é um dos métodos melhores para a medição de amónio no presente trabalho (*Greenberg et al, 1999*). Por isso, o método de azul de indofenol foi o método escolhido para a medição de amónio no presente trabalho.

O princípio do método espectrofotométrico baseia-se na determinação da absorvência do composto azul de indofenol formado através das reações do amoníaco presente na amostra de água com hipoclorito de sódio, em condições alcalinas, e com o fenol, reação esta que é catalisada pelo nitroprussiato de sódio. A equação da reação é dada por;

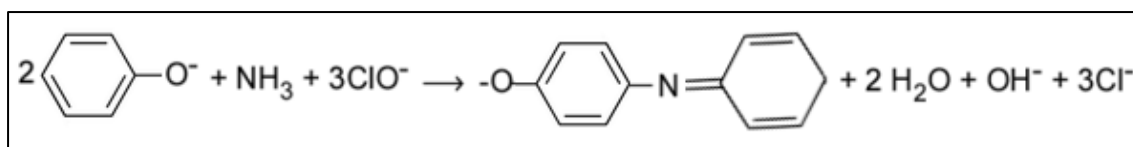


Figura 9 - Equação de reações entre amoníaco, fenol, hipoclorito de sódio e catalisada por nitroprussiato de sódio ((Solarzano, 1969)

A absorção máxima do composto formado é medida ao comprimento de onda 640 nm. A intensidade da cor é diretamente proporcional à concentração de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ presente na amostra. A intensidade também depende do catalisador, quanto maior a concentração do catalisador, mais intensa a cor azul formada (*Greenberg et al, 1999, p.1188*).

Os íons de cálcio e magnésio presentes na água, podem interferir na reação de formação do composto azul de indofenol durante a medição do amoníaco (NH_3). Por isso, para ser removida esta interferência, complexam-se esses íons com citrato para evitar a precipitação em condições alcalinas (com pH elevado). Quando as amostras são turvas, devem ser filtradas ou destiladas. Se estiver presente sulfureto de hidrogénio, as amostras devem ser acidificadas com ácido clorídrico e arejadas. Quando uma amostra apresenta maior concentração de amónia que o valor máximo de concentração determinável pelo método utilizado, deve ser previamente diluída (*Greenberg et al, 1999*).

2.6 Sólidos dissolvidos totais (SDT)

Um dos parâmetros mais importantes na avaliação da qualidade da água para o consumo humano é o total de sólidos dissolvidos, designado por sólidos dissolvidos totais (SDT) que apresenta toda a matéria que permanece como resíduo após evaporação, secagem ou calcinação da amostra, a uma temperatura determinada. O SDT pode ser definido como uma porção de sólidos que consegue passar por um filtro com 2,0 μm de porosidade (*Greenberg et al, 1999, p.245*).

O SDT é o total ou a soma de todos os constituintes químicos dissolvidos na água, responsáveis pelos sais inorgânicos como, cálcio, magnésio, potássio, sódio, bicarbonatos, cloretos e sulfatos e também materiais orgânicos em menor quantidade. As fontes primárias dos sólidos dissolvidos são de origem natural, esgoto doméstico, poluição das águas industriais ou residuais de estação de tratamentos de esgoto. A concentração de sólidos dissolvidos de cada região é diferente dependendo da solubilidade dos minerais existentes (*OMS, 2011, p.423*).

A Organização Mundial de Saúde não estabelece o valor de referência para o SDT, porque as concentrações encontradas na água para consumo humano não apresentam qualquer problema para a saúde pública. No entanto, o valor superior a 1000 mg/L pode prejudicar a qualidade da água relativamente ao nível sabor e odor. Segundo a Agência de Proteção de Ambiental dos Estados Unidos, o valor da concentração de sólidos dissolvidos

é de 500 mg/L para água de consumo público (U.S EPA, 2012), enquanto o limite máximo recomendado pela Organização Mundial de Saúde para Timor-Leste é de 1000 mg/L.

Neste trabalho o SDT, foi determinado pelo método gravimétrico por evaporação de uma amostra de água a uma temperatura de cerca de 180 °C. O princípio de funcionamento é o seguinte; uma amostra homogênea é filtrada através de um filtro de fibra de vidro 1,2 µm de porosidade, o filtrado é evaporado à temperatura de 180 °C em cápsula pesada e seca, e a massa total (cápsula + sólidos dissolvidos) determinada até peso constante. O aumento de peso da cápsula representa o valor dos sólidos dissolvidos totais (Greenberg et al, 1999, p.248).

2.7 Dureza

A dureza da água é a medida da sua capacidade em fazer com que o sabão se torne insolúvel, ou é caracterizada pela destruição da espuma produzida pelo sabão. Os iões responsáveis pela dureza da água são principalmente o cálcio (Ca^{2+}) e o magnésio (Mg^{2+}). Entretanto, há, também, outros iões polivalentes presentes que podem precipitar o sabão na forma de complexo muitas vezes associados a materiais orgânicos e, sendo assim, a dureza da água pode ser mínima e difícil de determinar (Greenberg et al, 199, p.209). Na Tabela 6 apresentam-se os princípios catiões pela dureza da água.

Tabela 0-6 Os principais catiões causados a dureza da água e seus aniões associados

Catiões	Aniões
Ca^{2+}	HCO_3^-
Mg^{2+}	SO_4^{2-}
Sr^{2+}	Cl^-
Fe^{2+}	NO_3^-
Mn^{2+}	SiO_3^{2-}

(Sawyer, McCarty, & Parkin, 2004, p.565)

A dureza de uma água pode ser definida como:

a) Dureza temporária, também conhecida por dureza carbonatada em que tratamentos com calor ou reações com substâncias alcalinas podem provocar a formação de carbonatos insolúveis ou precipitados através das equações apresentadas na Figura 10.

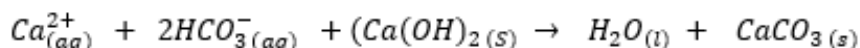
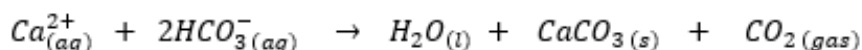


Figura 10 - Reações da dureza temporária (Sawyer et al 2004, p.569)

b) Dureza permanente também conhecida como dureza não carbonatada porque não se decompõem e ficam permanentemente em solução após tratamentos pela ação do calor. Os aniões responsáveis pela dureza permanente são, principalmente o sulfato, o cloreto e o nitrato (Sawyer, McCarty, & Parkin, 2004, p.569).

Atualmente, na prática a dureza de uma água pode ser definida como o somatório das concentrações de cálcio e de magnésio, expresso em termos de miligramas por litro (mg/L) de carbonato de cálcio (CaCO₃). A dureza de uma água pode variar entre zero até centenas de miligramas por litro, dependendo das suas fontes das origens e dos tratamentos aplicados (Greenberg et al, 199, p.209). As águas são, em geral, classificadas em termos de grau de dureza da seguinte forma:

Tabela 0-7 Classificação das águas de acordo com grau de dureza

mg/L de CaCO ₃	Grau de dureza
0-75	Macia
75-150	Média
150-300	Duras
>300	Muito duras

(Sawyer, McCarty, & Parkin, 2004, p. 564)

A concentração da dureza de uma água depende também da influência de outros fatores nomeadamente do pH e da alcalinidade. A dureza de uma água com a concentração superior a 200 mg/L, tem significativa possibilidade de formar depósitos nos sistemas de tratamentos e de distribuição. Por outro lado, a concentração inferior a cerca de 100 mg/L tem uma capacidade tampão baixa e pode ser mais corrosiva para os materiais de tratamento da água (OMS, 2011).

A Organização Mundial de Saúde não estabelece um valor para a dureza da água de consumo, mas o valor máximo recomendado pelo OMS para Timor-Leste é de 200 mg/L.

O método usado para a determinação dureza da água neste estudo foi uma titulação com EDTA (ácido etilenodiamina tetra-acético). O método baseia-se na formação de complexos entre os íons metálicos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) e o EDTA. Quando da adição do indicador de Negro de Eriocromo-T à solução que contém os íons metálicos a pH 10, formam-se complexos fracos, que se caracterizam pela cor de vinho tinto. Se efetuamos uma titulação com EDTA, formam-se complexos estáveis com os íons metálicos, e consideramos a titulação completa quando a solução muda a cor de vinho tinto para uma cor azulada (Greenberg et al, 199, p.210).

As equações são as seguintes:

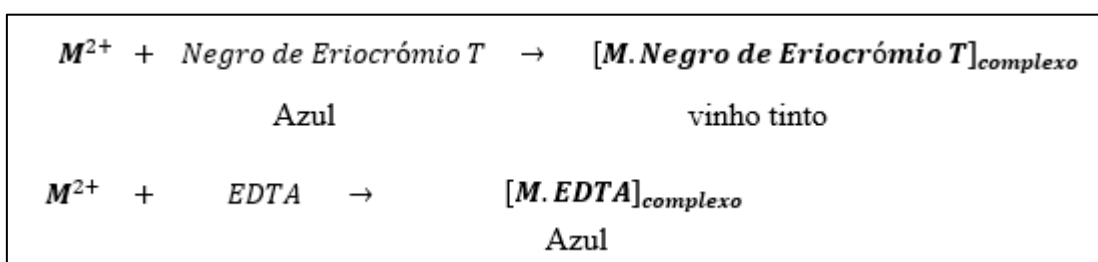


Figura 11 - Equações da reação de complexação dos íons M^{2+} com Negro de Eriocromo T e com EDTA (Sawyer et al, 2004, p.567).

2.8 Alcalinidade

Alcalinidade é definida como a capacidade de reagir quantitativamente com um ácido forte sem alterar o valor pH da solução, tal como as soluções tampão. Os principais componentes responsáveis pela alcalinidade na superfície da água são os íons carbonato (CO_3^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-) e hidróxido (OH^-). Há outros íons que também influenciam os valores medidos: borato (BO_3^{3-}), silicato (SiO_3^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}), ou outras bases que estejam presentes (Greenberg et al, 1999, p.190).

Segundo Sawyer et al., (2004, p.549), o bicarbonato (HCO_3^-) representa o fator principal na formação de alcalinidade da água natural, por ser o mais encontrado no solo devido à presença de gás dióxido de carbono (CO_2), que reage como podemos ver na seguinte equação:

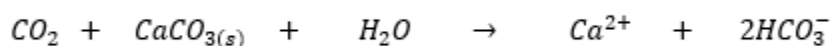


Figura 12 - Equação das reações formação bicarbonatos no ambiente aquático

A alcalinidade desempenha um papel importante na determinação das características ou propriedades da água e pode ser usada para identificar as substâncias químicas específicas em amostras conhecidas e também utilizada para interpretar e controlar os processos de tratamentos da água para consumo humano e para a água residual. Esses parâmetros podem afetar as condições e a qualidade das águas de irrigação e, desta forma, os agricultores devem conhecer o problema da alcalinidade. As águas residuais domésticas têm uma alcalinidade menor do a de abastecimento público (*Greenberg et al, 1999, p.190*).

Em relação à saúde, este parâmetro é pouco significativo para os consumidores, mas em concentração elevada pode diminuir a qualidade da água principalmente a nível organolético (sabor amargo). Na prática, o processo de tratamento da água com produtos químicos pode, por vezes, aumentar o pH da água provocando o aparecimento de algumas características indesejadas por parte dos consumidores. Por esta razão, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA) estabelece que o limite superior de pH é 8,5 (*Sawyer et al., 2004, p.566*).

Na determinação da alcalinidade de uma amostra da água com pH superior a 8,3 a titulação é feita em dois passos: 1º titula-se uma amostra com solução de ácido clorídrico padronizado para reduzir o pH a cerca de 8,3 e o ponto de equivalência corresponde à conversão do ião carbonato(CO_3^{2-}) a ião bicarbonato (HCO_3^-) que é caracterizado pelo desaparecimento da cor do indicador fenolftaleína. Segundo passo: continuação da titulação até o pH reduzir a cerca de 4,5. O ponto de equivalência corresponde à conversação dos iões bicarbonatos em ácido carbónico (H_2CO_3), observável através do indicador de verde de bromocresol (Figura 13). Se a amostra apresenta o pH inferior a 8,3, pode-se fazer uma única titulação.

Ocorrem as reações seguintes:

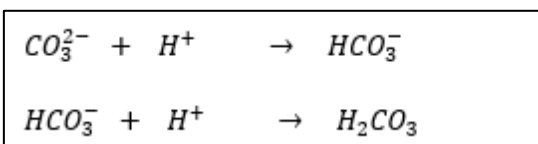


Figura 13 - Equação químicas das reações de titulação de carbonatos e bicarbonatos (*Sawyer et al., 2004, p.566*).

O método geralmente utilizado na determinação da alcalinidade é o volumétrico que se baseia na titulação da amostra de água com solução padrão de ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou ácido clorídrico (HCl), e a sua concentração expressa-se em mg/L de carbonato de cálcio (mg/L de $CaCO_3$) (*Greenberg et al, 1999, p.192*)

O estudo deste parâmetro foi feito através do método volumétrico; o princípio do método consiste na titulação uma amostra com solução padronizada de ácido clorídrico (HCl) de concentração rigorosamente conhecida e no ponto equivalência, que se caracteriza pelos indicadores utilizados (ver na secção 3.4.8.3)

2.9 pH

Dos vários parâmetros exigidos pela legislação, o pH é um dos mais analisados no controlo da qualidade da água, embora não afete diretamente os consumidores. O termo pH representa o logaritmo decimal da atividade do ião hidrogénio com a escala de 0 a 14, a qual indica o grau de acidez ou de alcalinidade de soluções aquosas (*Sawyer et al, 2004, p.537*).

O controlo rotineiro do pH de todas as etapas dos tratamentos da água está relacionado com os processos de coagulação, desinfecção e clarificação. Um pH baixo ou alto pode causar a corrosão das tubagens do sistema de distribuição. O valor ótimo de pH para cada distribuição da água é diferente, dependendo de vários fatores incluindo o tipo de água e os materiais utilizados no sistema de distribuição, mas em geral, o intervalo do pH é de 6,5-8,0. O pH não prejudica significativamente a saúde, mas a falta de tratamentos adequados pode prejudicar a qualidade da água, principalmente na cor e no sabor desagradáveis, e, sendo assim, a água não pode ser considerada potável (*OMS, 2011, p.227*).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos estabelece o valor do pH na gama 6,5-8,5 (*U.S EPA, 2012*). Segundo o Decreto-Lei nº 5/2009 de Timor-Leste, o intervalo do pH para água para consumo público é também entre 6,5 e 8,5.

O pH da água é determinado por potenciometria direta, usando um eletrodo de vidro (eletrodo de membrana seletiva para ião hidrogénio). O princípio da medição do pH baseia-se na mediação da diferença de potencial entre o eletrodo de vidro e o eletrodo de referência. A figura seguinte apresenta um esquema simples de um eletrodo combinado (eletrodo de vidro e referência) para medição de pH.

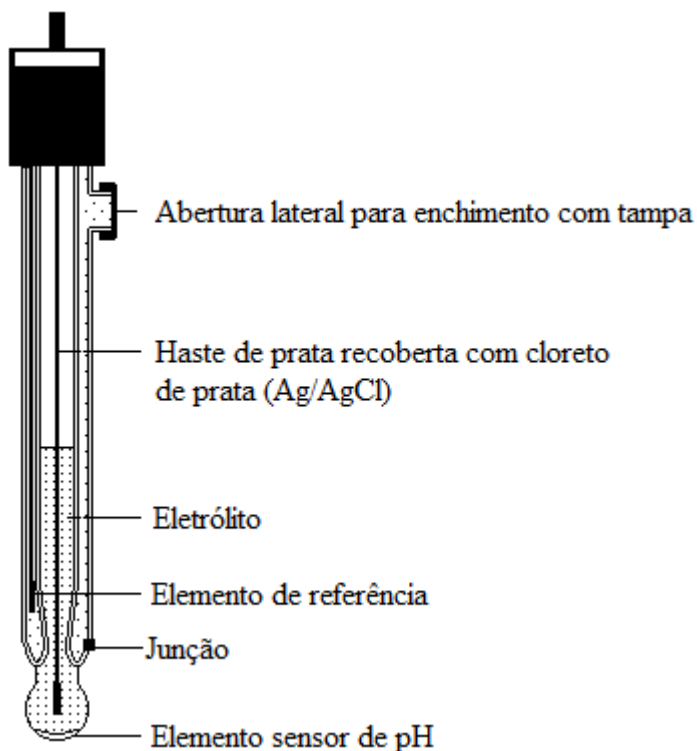


Figura 14 - Esquema de um eletrodo combinado para medir o pH (Consultado em 15 de dezembro 2017: <https://www.ebah.com.br/content/ABAAABs1EAI/estudo-ph?part=3>)

Na figura referida acima, está representado o eletrodo combinado (eletrodo de vidro e de referência). O eletrodo de vidro é constituído por um eletrodo de referência interno (Ag/AgCl), mergulhado numa solução de solução ácido clorídrico (HCl) e uma membrana seletiva para o ião hidrogénio (H^+). A solução ácida interna do eletrodo de vidro tem uma concentração constante. Assim, o potencial do eletrodo de referência interno de prata e cloreto de prata (Ag/AgCl) é constante, e apenas varia a diferença de potencial através da membrana. A diferença potencial (ΔE) total é dada pela equação:

$$\Delta E = K + \frac{2,303 R T}{zF} \text{Log } a_{H^+} \quad \text{ou} \quad \Delta E = K - \frac{2,303 R T}{F} \times pH$$

Onde, K = constante a_{H^+} = atividade do ião hidrogénio, z = carga do ião (+1), F = 96486 C mol⁻¹, R = 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹ e T = a temperatura em kelvin.

Através da equação, percebemos que a diferença de potencial medida varia linearmente com o pH desde que a temperatura seja constante. No processo de medição do pH, normalmente o instrumento deve ser calibrado com soluções tampão de valor conhecido de pH (Gonçalves, 2001). De modo geral o aparelho é calibrado com dois tampões (pH 7 e pH 4) e dá as leituras diretamente em valor do pH.

Como o potencial também depende da temperatura (ver equação anterior), as amostras e padrões devem estar na mesma temperatura ou devem usar-se o medidor de pH, em que a temperatura é compensada automaticamente por um sensor.

2.10 Condutividade

A condutividade representa a capacidade de uma solução aquosa para conduzir corrente elétrica e depende da concentração total dos iões presentes e da temperatura. As soluções boas condutoras são as de ácidos, bases e alguns sais inorgânicos, porque se dissociam em solução. A condutividade da água destinada ao consumo humano é medida por um condutímetro e a sua unidade é expressa em $\mu\text{mho/cm}$ ou $\mu\text{S/cm}$ (*Greenberg et al., 1999, p.225*).

A medição da condutividade numa amostra de água permite conhecer o grau de mineralização com vista a avaliar a concentração total de iões, os quais podem ter efeitos fisiológicos nas plantas e nos animais, e também pode alterar a velocidade de corrosão nos equipamentos. O valor da condutividade também indica as variações na concentração de minerais dissolvidos nas amostras de água natural ou de efluentes, bem como variações diárias em águas de rios poluídos. Também permite calcular a quantidade total de sólidos dissolvidos, multiplicando o valor da condutividade por um fator empírico, que pode variar entre 0,55 e 0,9 dependendo da temperatura da medição e dos componentes solúveis (*Greenberg et al., 1999, p.227*).

Para Timor-Leste, segundo o Decreto-Lei nº 5/2009 adaptado do diploma 98/83/CE, o valor máximo estabelecido para a condutividade é 2500 $\mu\text{S/cm}$.

A condutividade foi determinada por um condutímetro sendo o princípio de funcionamento a colocação de uma célula de condutividade, que tem um par de elétrodos de platina, na solução, como podemos ver na Figura 15.

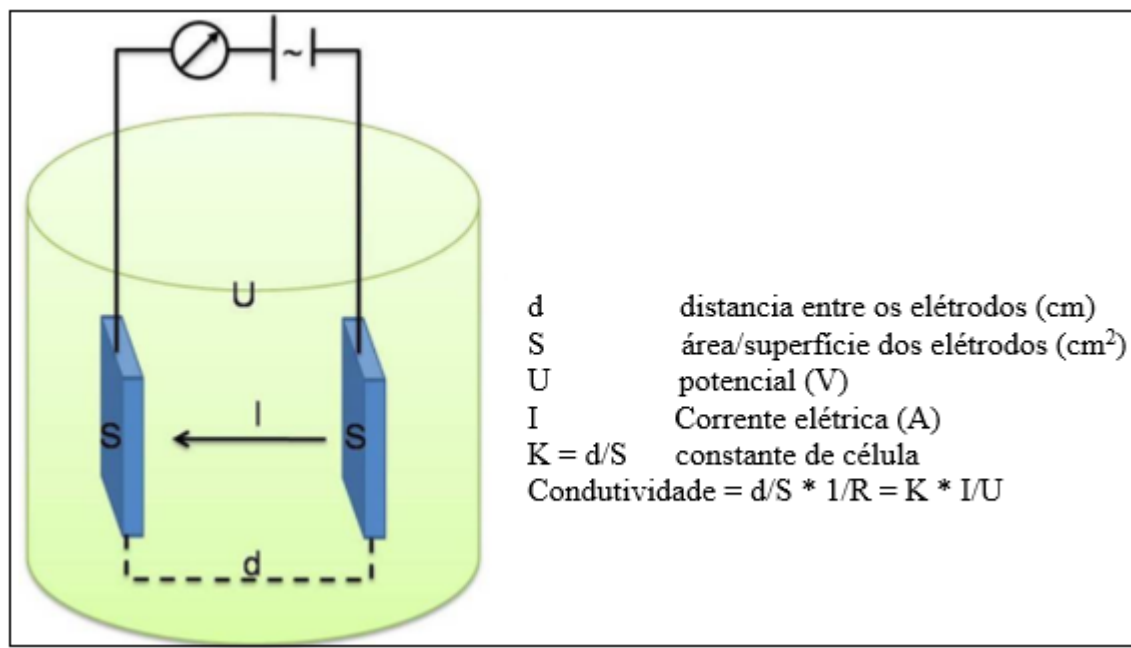


Figura 15 - Esquema de um condutivímetro (Consultando em 08 de dezembro de 2017
http://marinespecies.org/introduced/wiki/Salinity_sensors)

2.11. Cor

A cor é um dos parâmetros mais importantes para identificar a presença de substâncias orgânicas as quais, durante o processo de cloração, podem originar compostos clorados, (por exemplo, clorofórmio (CHCl_3), que são potencialmente perigosos para a saúde humana (Sawyer *et al*, 2004, p.524). As substâncias orgânicas responsáveis pelo aparecimento da cor na água são chamadas húmicas e fúlvicas e resultam da degradação das plantas e dos animais. Além disso, a cor pode dever-se, também, à presença de alguns iões metálicos tais como: ferro e manganês, e a efluentes domésticos e industriais (Greenberg *et al*, 1999, p.146).

Para classificar uma água quanto à cor usam-se os seguintes termos: cor verdadeira (true color) e cor aparente (apparent color). Cor verdadeira refere-se a uma água totalmente livre de turbidez, enquanto cor aparente refere-se a uma água com substâncias dissolvidas e sólidos em suspensão (Greenberg *et al*, 1999, p.146).

Segundo a Organização Mundial de Saúde, a água potável para consumo humano deve ser incolor. Normalmente uma amostra antes de ser submetida ao processo de medição, tem que ter um tratamento inicial com vista a eliminar as partículas sólidas em suspensão.

As técnicas utilizadas no pré-tratamento são a filtração e a centrifugação. A filtração é muito utilizada para remoção da turbidez (*Greenberg et al, 1999, p.146*).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos recomenda, que a cor da água destinada ao consumo humano não deve ser superior a 15 TCU (EPA, 2012), enquanto o valor máximo recomendado pelo Decreto-Lei nº 5/2009 Timor-Leste é de 20 mg/L Pt-Co.

Segundo a literatura, existem vários métodos disponíveis para determinar a intensidade da cor da água destinada ao consumo humano, nomeadamente, método de comparação visual (comparação com soluções padrão ou com disco de vidro colorido e calibrado), método baseado na determinação espectrofotométrica dos coeficientes triestimulares, e espectrofotometria na região ultravioleta a um comprimento de onda definido (*Greenberg et al, 1999, p. 147; Crowther e Evans 1981*).

O parâmetro cor foi analisado por estes três métodos: Método A - comparação visual com solução padrão, Método B - espectrofotométrico na região ultravioleta, e Método C - espectrométrico através dos coeficientes triestimulares.

Método A (comparação visual) – este método baseia-se na comparação entre uma amostra de água e uma série de soluções padrão de Platina- cobalto (Pt-Co) com diferentes concentrações rigorosamente conhecidas (*Greenberg et al, 1999, p.147*). A técnica de comparação é um método muito antigo geralmente aplicado na determinação da qualidade da água destinada ao consumo humano, e a cor expressa-se em unidade TCU (*True Color Unit*), sendo 1 TCU (*True Color Unit*), a cor produzida por 1 mg/L de platina na forma de ião cloroplatinato de cobalto (Pt-Co) (*Hongve & Akesson, 1996, p.1*).

Esta técnica (método padrão), é uma das mais satisfatórias para a determinação de intensidade da cor da água de fontes naturais entre 1 mg/L a 500 mg/L de platina, mas não é adequada à medição da cor de efluentes industriais. É também necessário ter em conta que a cor da água é extremamente dependente do pH (*Greenberg et al, 1999, p.147*).

Método B (espectrofotométrico) - Este método não é um método padrão ou de referência, mas tem sido proposto, em várias publicações científicas, como um dos métodos alternativos para determinar a cor de uma amostra de água (*Crowther e Evans, 1981*). O método baseia-se na medição da absorvência no comprimento de onda correspondente à intensidade da cor, previamente calibrado com uma solução padrão de cloroplatinato e cobalto (II) no intervalo de 0 mg/L - 100 mg/L de Pt-Co.

A análise da cor é feita a partir da curva de calibração obtida através das leituras das absorvências de soluções padrão ao mesmo comprimento de onda a que é lida a absorvência da amostra. A dificuldade do método está na seleção do comprimento de onda para efetuar as análises. Hongve e Akeson (1996) propuseram duas possibilidades para a escolha do comprimento de onda: Para a escolha dos comprimentos de onda, os autores testaram várias amostras. Para cada amostra, os autores começaram por identificar, por comparação visual, qual a solução padrão que apresentava a mesma cor que a amostra. E seguidamente traçaram os espectros das amostras e solução padrão. Na Figura 16 encontram-se representados os espectros relativos a uma solução de ácido fúlvico e uma solução de 100 mg/L Pt. Da análise da Figura verifica-se que ambas as soluções apresentam a mesma absorvência, isto é, os pontos onde os espectros se cruzam, aos comprimentos de onda de 410 nm e na zona de 450 nm – 465 nm. Os autores recomendam 410 nm devido à maior sensibilidade.

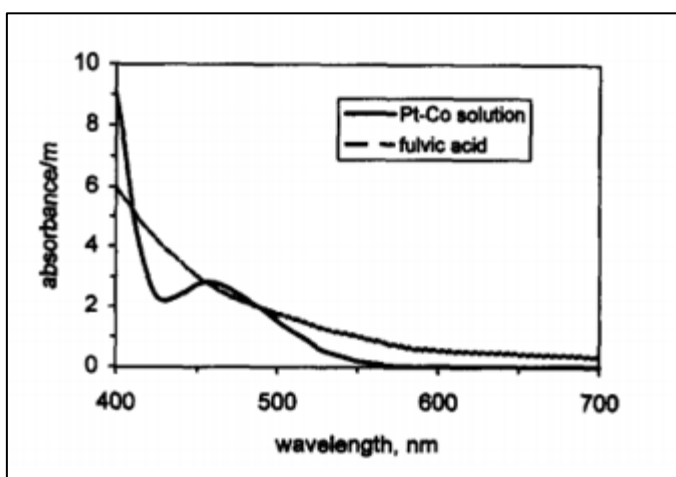


Figura 16 - espectro de solução padrão que apresentava a mesma cor que a amostra

Método C (triestimulares) - A cor de uma amostra filtrada é expressa em termos que descrevem a sensação percebida ao visualizar a amostra. A tonalidade (vermelho, verde, amarelo etc) resulta do “comprimento de onda dominante”, a “luminescência” resulta do grau de brilho ou clareza e, por sua vez, a saturação (pálida, pastel, etc) resulta da “pureza” da cor.

A análise da cor por este método começa por determinar o valor da transmitância em percentagem (%) através de três conjuntos de valores que correspondem a vários comprimentos de onda. Cada um dos três conjuntos é composto por 30 comprimentos de onda como estão apresentadas na tabela 8 (Greenberg et al, 1999, p.321).

Tabela 0-8 Conjuntos de comprimentos de onda para o cálculo dos valores triestimulares X, Y, Z

Conjuntos	Comprimentos de onda (A nm)		
	X	Y	Z
1	424,4	465,9	414,1
2*	435,5	489,5	422,2
3	443,9	500,4	426,3
4	452,1	508,7	429,4
5*	461,2	515,2	432,0
6	474,0	520,6	434,3
7	531,2	525,4	436,5
8*	544,3	529,8	438,6
9	552,4	533,9	440,6
10	558,7	537,7	442,5
11*	564,1	541,4	444,4
12	568,9	544,9	446,3
13	573,2	548,4	448,2
14*	577,4	551,8	450,1
15	581,3	555,1	452,1
16	585,0	558,5	454
17*	588,7	561,9	455,9
18	592,4	565,3	457,9
19	596,0	568,9	459,9
20*	599,5	572,5	462,0
21	603,3	576,4	464,1
22	607,0	580,4	466,3
23*	610,9	584,8	468,7
24	615,0	589,6	471,4
25	619,4	594,8	474,3
26*	624,2	600,8	477,7
27	529,8	607,7	481,8
28	636,6	616,1	487,2
29*	645,9	627,3	495,2
30	663	647,4	511,2
Fatores quando são usados 30 conjuntos	0,03269	0,03333	0,03938
Fatores quando são usados 10 conjuntos	0,09806	0,10000	0,11814

O método pode ser simplificado fazendo as leituras a apenas 10 comprimentos de onda (assinalados com astérico). Neste trabalho usou-se este método simplificado. Em seguida, os valores triestimulares (X, Y e Z) podem ser calculados através dos somatórios

de valores de transmitâncias obtidos de cada um dos três conjuntos e multiplicando pelos respectivos fatores. A partir dos valores triestimulares os coeficientes x e y são calculados através das seguintes equações:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$
$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

Figura 17 - equações para determinar os coeficientes tricromáticos de x e y (Greenberg et al, 1999)

Sabendo os coeficientes tricromáticos de x e y e sendo que as características da cor em relação ao “comprimento de onda dominante (nm)” e “grau da pureza de cor”, podem ser determinadas diretamente do Diagrama CIE de Cromaticidade (Figura 18). Para um qualquer par de coordenadas (x,y) a determinação do comprimento de onda dominante corresponde a prolongar o segmento que une os pontos (x,y) e (1/3, 1/3) até à parte curva do limite do diagrama. O grau de pureza é dado em percentagem pela razão dos segmentos $a/(a+b)$, podendo ser lido por interpolação das curvas representadas no diagrama da Figura 19.

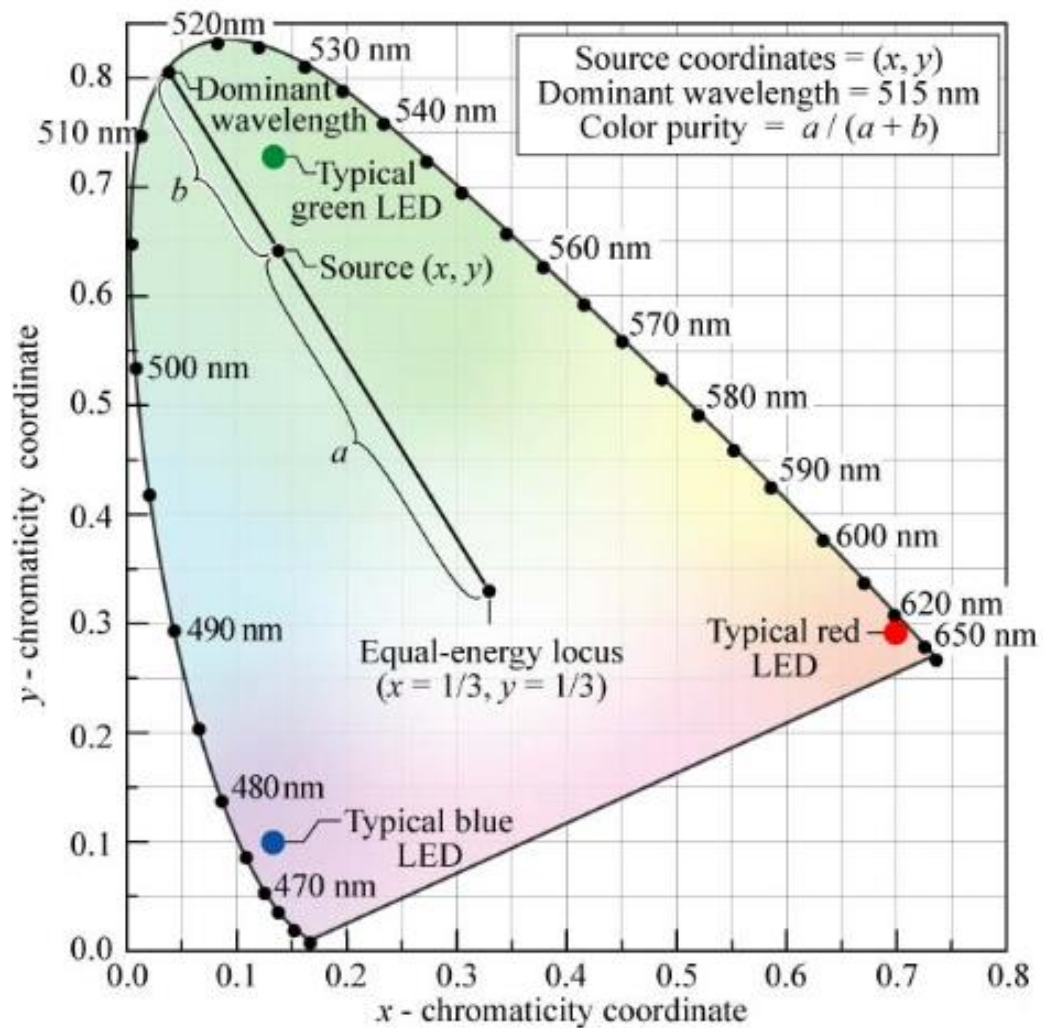


Figura 18 - Diagrama CIE de Cromaticidade <https://www.ecse.rpi.edu/~schubert/Light-Emitting-Diodes-dot-org/chap17/?C=N;O=D>

Exemplo: se os valores de x e y forem 0,44 e 0,46, respectivamente, então o ponto definido por essa coordenada seria o assinalado no gráfico com uma ponto preta (Figura 19). Assim, o comprimento de onda dominante da cor corresponde aproximadamente a 576 nm (ou situada no intervalo de 570 nm e 580 nm), e a cor que corresponde neste comprimento de onda (576 nm) correspondente à cor amarelo, conforme Tabela 9. Enquanto, a pureza de cor corresponde à região entre os valores de 60 % e 80 %, e podemos dizer que a pureza de cor corresponde aproximadamente 70 %.

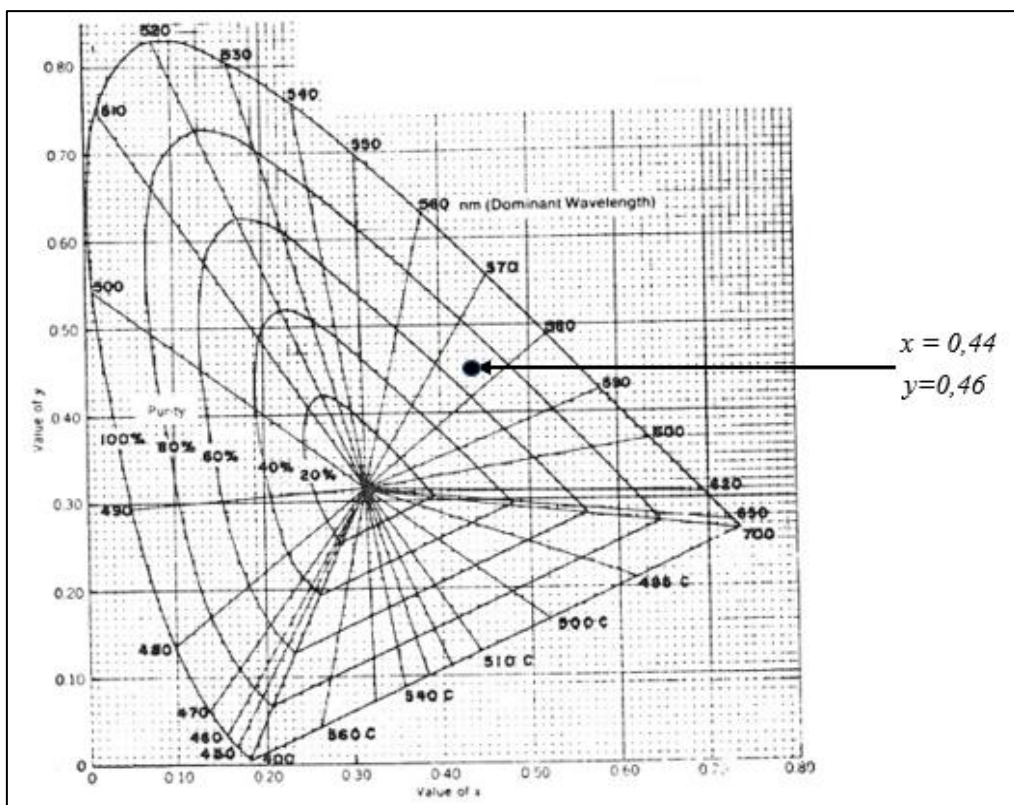


Figura 19 - Diagrama tricromático (consultado em 10 de setembro 2018: <https://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/002/apha.method.2120.1992.html>)

Para saber de que cor está a amostra de água verifica-se pelo intervalo dos comprimentos de onda dominantes para cores conforme a Tabela 9.

Tabela 0-9 Intervalo dos comprimentos de onda dominantes para as cores

Intervalo de comprimento de onda (nm)	cores
400 - 465	violeta
465 - 482	azul
482 - 497	azul verde
497 - 530	verde
530 - 575	amarelo esverdeado
575 - 580	amarelo
580 - 587	laranja amarelado
587 - 598	laranja
598 - 620	laranja vermelho
620 - 700	vermelho

Na expressão dos resultados do método mencionado existe uma grande dificuldade em converter a unidade mg/L de Pt-Co pois segundo o Decreto-Lei nº 5/2009, foi definido que a cor da água deve expressar-se em mg/L de Pt (na escala de Pt-Co). Assim, para ter uma resposta para esta questão a concentração de cor da água pode ser calculada através do índice amarelare (YID1925), com base no método ASTM D1925, através da seguinte equação:

$$YID1925 = \frac{100(C_x * X - C_z * Z)}{Y}$$

Figura 20 - equação para determinar o índice amarelare (YID1925)

Onde X, Y e Z são os valores triestimulares de comissão internacional de iluminação, enquanto o C_x (1,28) e C_z (1,06) são coeficientes de luminescência segundo padrão C/2° (Hunterlab et al., 2008).

Com base nos resultados dos índices amarelares (YID1925) pode-se converter em unidade de mg/L de Pt, através do diagrama onde a unidade expressa-se em mg/L de Platina em que em ordenadas se representam os valores de YID1925 e em abcissas se representa a escala de 1 APHA/Hazen= 1 mg/L de Pt) (Figura 21).

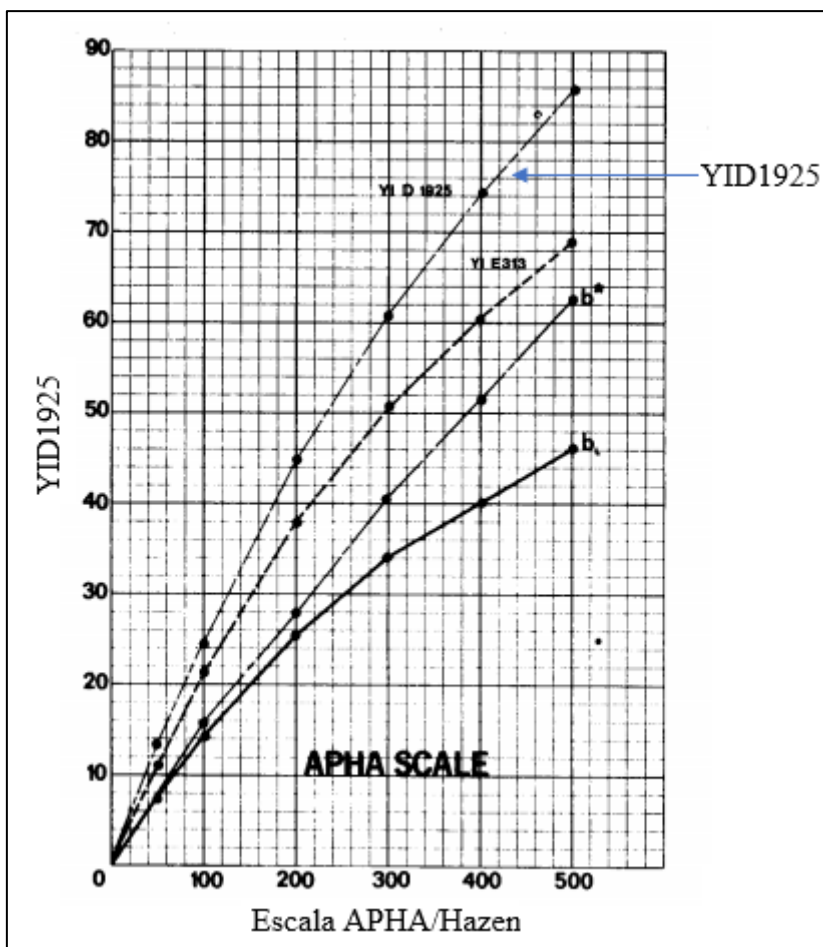


Figura 21 - Diagrama índices amarelos versus APHA/Hazen= mg/L de Pt (Hunter & Road, 1981)

Para as amostras com concentrações da cor muito baixas, por exemplo inferiores a 20 mg/L de Platina, é difícil de identificar a unidade de mg/L de Pt por este gráfico. Nesta situação, pode-se calcular através de uma curva de calibração traçada a partir dos índices amarelos (YID1925) calculados versus concentração das soluções padrão preparadas (mg/L de Pt).

Este método pode ser aplicado na análise de várias amostras de água: potável, superficial e residual (doméstica e industrial).

3º Capítulo Material e Métodos

Neste capítulo vamos considerar as técnicas de amostragem e de conservação de amostras, os materiais e sua lavagem, os equipamentos e materiais utilizados, bem como os procedimentos e os cálculos experimentais.

3.1 Coleta e preservação das amostras

Perante a impossibilidade de analisar amostras reais de Timor, o objetivo deste trabalho foi alterado de modo a preparar tecnicamente o autor de forma a que este fique habilitado não só para proceder à gestão dos recursos humanos e dar resposta às necessidades que possam surgir por parte do um laboratório de análises em Timor mas também para o ensino de química analítica na UNTL. Assim, foram analisadas amostras de águas de fontes diferentes, tais como: águas engarrafadas, água canalizada no laboratório do Departamento de Química e água canalizada disponível na cantina da Universidade de Aveiro, água do lago do parque Infante D. Pedro, amostra desconhecida preparada em laboratório e ainda amostras de controlo com concentrações conhecidas de analito preparadas em laboratório.

No caso das amostras de água da torneira o procedimento de recolha foi o seguinte: abriu-se a torneira e deixou-se correr a água durante algum tempo (2 minutos aproximadamente); em seguida passou-se por água, duas ou três vezes, o frasco de vidro ou o recipiente de plástico, ambos com 1 litro de capacidade; por último, encheu-se o frasco ou recipiente. As amostras das águas comerciais engarrafadas de 5 litros foram armazenadas no laboratório até à realização das análises dentro do prazo de validade da água. Para a amostra da água do lago (parque Infante D. Pedro), foi utilizado um frasco de vidro de cor âmbar com capacidade de 2 litros; de seguida lavou-se o frasco na água do lago, mergulhando três ou quatro vezes; depois foram recolhidos 2 litros de água e selou-se o recipiente utilizando uma tampa apropriada.

Após recolha de todas as amostras, todos os recipientes foram devidamente identificados (tipo de água, local e data); as amostras foram transportadas para o laboratório e foram analisadas o mais rapidamente possível dentro do prazo recomendado, evitando assim contaminações pois, quanto menor for o tempo entre recolha e análise mais confiáveis serão os

resultados analíticos de acordo com as características da amostra e as condições de preservação.

De acordo com EPA (1979), a utilização apropriada das técnicas de preservação da amostra pode retardar as alterações químicas e biológicas que podem aparecer depois das coletas das amostras no local. Na Tabela 10 apresentam-se as recomendações para a preservação das amostras, tipo do frasco e o tempo de análise para cada um dos parâmetros estudados.

Tabela 0-10 Preservação e manuseamento das amostras de águas de acordo com tipo de parâmetros analisados (EPA, 1979)

Parâmetros	Tipo de frasco	Preservação da amostra	Tempo de Analise
Al	P/V	Filtração e adicionar HNO_3 pH < 2	6 meses
Fe	P/V	Filtração e adicionar HNO_3 pH < 2	6 meses
NO_3^-	P/V	refrigeração a 4 °C	24 horas
NO_2^-	P/V	refrigeração a 4 °C	2 dias
NH_4^+	P/V	refrigeração a 4 °C e adicionar H_2SO_4 , pH<2	24 horas
SDT	P/V	filtração e refrigeração a 4 °C e adicionar H_2SO_4 pH<2	24 horas
Dureza	P/V	refrigeração a 4 °C e adicionar HNO_3 para pH<2	6 meses
Alcalinidade	P/V	refrigeração a 4 °C	24 horas
pH	P/V	medição no local	6 horas
Condutividade	P/V	refrigeração a 4°C	24 horas
Cor	P/V	refrigeração a 4°C	24 horas

Nota P= plástico (polipropileno), V = vidro (borossilicato)

3.2 Lavagem do material de Vidro

A técnica de lavagem do material de vidro para o estudo dos parâmetros deste trabalho foi a seguinte: o material foi lavado com uma solução de detergente Decon 3%, em seguida foi passado bem por água da torneira e com água destilada pelo menos três ou quatro

vezes. Finalmente deixou-se secar, posicionando a boca para baixo durante 1 ou 2 dias. Depois, foram arrumados no laboratório dentro dos respetivos espaços indicados e utilizados quando necessário.

3.3 Equipamentos e Materiais

Há vários equipamentos específicos que foram utilizados para o estudo deste trabalho, os quais estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 0-11 Parâmetros analisados, instrumentos e respetivas marca/modelo utilizadas

Parâmetros	Instrumentação	Marca	Modelo
Alumínio (Al)	Espectrofotómetro	Hitachi	U-2000
Ferro (Fe)	Espectrofotómetro	Hitachi	U-2000
Nitrato (NO ₃ ⁻)	Espectrofotómetro	Hitachi	U-2000
Nitritos (NO ₂ ⁻)	Espectrofotómetro	Hitachi	U-2000
Amónio (NH ₄ ⁺)	Espectrofotómetro	Hitachi	U-2000
Cor	Espectrofotómetro	Hitachi	U-2000
SDT	Balança analítica	METTLER (Toledo)	AB104
Condutividade	Condutivímetro	Anatron	C400
pH	Medidor de pH Eléctrodo combinado	WTW WTW Sentix 41	pH 538

Além dos instrumentos mencionados, para a aplicação dos métodos de análise dos parâmetros indicados na Tabela 9 e de outros, como alcalinidade e dureza, foi necessário outro material e equipamentos básicos de um laboratório de química analítica, cuja listagem se encontra no Anexo D, de forma a poder servir de base para equipar futuramente um laboratório em Timor-Leste.

3.4 Parâmetros analisados

Como o objetivo principal apresentado no capítulo anterior é garantir, no futuro, a qualidade da água destinada ao consumo em Timor-Leste, este trabalho consiste no estudo dos parâmetros estabelecidos pelo Decreto-Lei nº 5/2009 e de outros parâmetros indicadores recomendados pela Organização Mundial de Saúde desde 2004 até ao presente. Foram estudados onze parâmetros, nomeadamente: alumínio, ferro, nitrato, nitrito, amónio, sólidos

dissolvidos totais (SDT), dureza, alcalinidade, pH, condutividade e cor. Na tabela 12 apresentam-se os parâmetros e os métodos respetivos:

Tabela 0-12 os parâmetros de avaliação (rotina) e os métodos utilizados

Número	Os Parâmetros	Métodos utilizados
1	Alumínio (Al)	Espectrofotométrico de absorção UV-Vis
2	Ferro (Fe)	Espectrofotométrico de absorção UV-Vis
3	Nitrato (NO ₃ ⁻)	Espectrofotométrico de absorção UV-Vis
4	Nitritos (NO ₂ ⁻)	Espectrofotométrico de absorção UV-Vis
5	Amónio (NH ₄ ⁺)	Espectrofotométrico de absorção UV-Vis
6	Sólidos dissolvidos totais	Gravimétrico (secagem à 180°C)
7	Dureza	Volumétrico
8	Alcalinidade	Volumétrico
9	Condutividade	Condutimétrico
10	pH	Potenciométrico com eléctrodo de vidro
11	Cor	Comparação visual e Espectrofotométrico

As análises dos parâmetros foram realizadas durante seis meses, entre os dias 10 de abril e o mês de setembro de 2018, no laboratório de Química Analítica do Departamento de Química da Universidade de Aveiro. O procedimento seguido para cada parâmetro encontra-se nas secções respetivas.

3.4.1 Alumínio

O estudo deste parâmetro foi realizado entre os dias 24 e 29 de março de 2018 e foram utilizadas três amostras: duas amostras corresponderam a águas comerciais engarrafadas de 5 litros (água Luso e Penacova), e uma amostra de água da torneira do departamento de química da Universidade de Aveiro (UA).

3.4.1.1 Reagentes

Os reagentes usados para determinação do alumínio foram: ácido sulfúrico, H₂SO₄ (para análises; >95 %, marca FISCHER Scientific UK), ácido ascórbico, C₆H₈O₆ (para análises; marca VWR), ácido acético glacial, CH₃COOH (para análises; ρ = 1,051 g/mL, 99,7 %, marca VWR), acetato de sódio, NaC₂H₃O₂ (para análises; marca PANREAC),

eriocromo de cianina R (para análises; marca MERCK -R.I. 43820) e sulfato de alumínio e potássio, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (para análises; 99 % e marca RIDEL-de HAEN).

A partir dos reagentes respetivos acima indicados, prepararam-se as seguintes soluções aquosas: ácido sulfúrico 0,02 M, ácido ascórbico $6,23 \times 10^{-3}$ M, ácido acético 1M, solução tampão de acetato/ácido acético (pH 6,1), solução eriocromo de cianina R $1,12 \times 10^{-2}$ M. Os detalhes sobre o modo de preparação dessas soluções e os cálculos associados estão descritos no ANEXO AI (página 109).

3.4.1.2 Preparação das soluções padrão para calibração

Inicialmente preparou-se uma solução padrão mãe de alumínio com a concentração de 500 mg/L; foram dissolvidos 1,7585 g de sulfato de alumínio e potássio ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) em água destilada e perfazendo o volume final de 200,0 mL num balão volumétrico de 200,0 mL. A seguir preparou-se uma solução padrão de trabalho de concentração 5,00 mg/L, diluindo 2,00 mL da solução anterior (solução mãe) em água destilada num balão volumétrico de 200,0 mL. De seguida, preparou-se uma série de soluções padrão de alumínio com o intervalo de concentração de 0,00 mg/L - 0,25 mg/L), medindo o volume adequado da solução padrão de 5,00 mg/L para balões volumétricos de 50,00 mL de acordo com a Tabela 13. O cálculo da concentração da solução padrão de alumínio em mg/L encontra-se no anexo AI.6

Tabela 0-13 Volumes de solução padrão de trabalho usados para preparar os padrões de alumínio usados na calibração

Concentração de Alumínio (mg/L)	Volume (mL) da solução padrão para diluir a 50,00 mL
0,000	0,00
0,050	0,50
0,100	1,00
0,150	1,50
0,200	2,00
0,250	2,50

Nota: todas as soluções preparadas a partir da solução-mãe devem ser feitas diariamente no próprio dia de análise.

3.4.1.3 Método de Análise

a) Análise das amostras

a1. Foram medidos 25,00 mL de cada amostra para três balões volumétricos de 50,00 mL, à temperatura ambiente, e foi adicionado 1 mL de H_2SO_4 0,02 M.

a2. Em seguida, adicionou-se 1,00 mL de ácido ascórbico. Agitou-se bem, adicionaram-se 10,00 mL de solução tampão e homogeneizou-se. Por último juntaram-se 5,00 mL de solução de eriocromo de cianina R e diluiu-se imediatamente ao volume de 50,00 mL com água destilada, agitando bem. Deixou-se em repouso durante 5-10 minutos para se desenvolver a cor rosa.

a3. Fez-se a leitura das absorvências das soluções preparadas em a2, ao comprimento de onda correspondente ao máximo de absorvência do complexo.

b) Análise dos padrões de calibração

A curva de calibração e a amostra foram preparadas simultaneamente; medindo o volume adequado das soluções padrão preparadas para os 6 balões volumétricos de 50,00 mL, foi adicionada água destilada até ao volume aproximadamente de 25,00 mL, foram adicionadas 1,00 mL de H_2SO_4 0,02 M. Em seguida, seguiram-se os procedimentos analíticos da análise das amostras (a2 e a3).

Os resultados da leitura das absorvências para as amostras e os padrões estão apresentados na parte dos resultados e discussão.

3.4.2 Ferro

A análise deste parâmetro foi realizada nos dias 04 e 05 de abril de 2018. Foram utilizadas duas amostras, que correspondem as amostras desconhecidas preparadas em laboratório.

3.4.2.1 Reagentes

Os reagentes usados para determinação do ferro foram: ácido clorídrico, HCl (para análises; $\rho = 1,18 \text{ g/mL}$, 37 % e marca VWR), cloreto de hidroxilamônio, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (para análises; 99,5 % e marca MERCK), acetato de amônio, $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (para análises; marca MERCK), ácido acético glacial, CH_3COOH (para análises; $\rho = 1,051 \text{ g/mL}$, 99,7 %, marca VWR), ortofenantrolina, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (para análises; 99,0 % e marca PANREAC), ácido

sulfúrico, H_2SO_4 (para análises; $\rho = 1,83 \text{ g/mL}$, $\geq 95 \%$, marca FISCHER Scientific UK), sal de ferro $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ (para análises; marca RIDEL -de HAEN), permanganato de potássio, KMnO_4 (puro e marca MAY BAKER).

A partir dos reagentes respetivos acima indicados, prepararam-se as seguintes soluções:, solução de cloreto de hidroxilamónio $1,44 \text{ M}$, solução tampão de acetato de amónio, solução de ortofenantrolina $5,6 \times 10^{-3} \text{ M}$, solução padrão mãe de ferro, solução de permanganato de potássio $0,1 \text{ M}$. Os detalhes sobre o modo de preparação dessas soluções e os cálculos associados estão descritos no ANEXO AII (página 111).

3.4.2.2 Preparação das soluções padrão para calibração

A concentração de solução padrão de ferro foi de $10,22 \text{ mg/L}$. Inicialmente preparou-se a solução mãe de ferro com a concentração de $204,44 \text{ mg/L}$: adicionaram-se 10 mL de ácido sulfúrico concentrado muito lentamente a $25,00 \text{ mL}$ de água destilada num copo de 100 mL (num banho de água para arrefecer), e dissolveram-se $0,7158 \text{ g}$ de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Depois, adicionou-se gota a gota a solução de permanganato de potássio aproximadamente $0,1 \text{ M}$ até levar a cor de rosa pálida a ser persistente, transferiu-se para o balão volumétrico de $500,0 \text{ mL}$, e fez-se o volume final até à marca com água destilada, misturou e homogeneizou-se. Em seguida, preparou-se uma solução padrão de trabalho com a concentração $10,22 \text{ mg/L}$. Diluíram-se $25,00 \text{ mL}$ da solução mãe anterior, num outro balão volumétrico de $500,0 \text{ mL}$ com água destilada. Em seguida foram preparadas uma série de soluções padrão de ferro, medindo o volume adequado da solução padrão de trabalho de $10,22 \text{ mg/L}$ de Fe para aos balões volumétricos de $50,00 \text{ mL}$, conforme indicado na Tabela 14. Todas as soluções preparadas a partir da solução mãe devem ser preparadas diariamente, no dia de análise.

Tabela 0-14 Volumes de solução padrão de trabalho usados para preparar os padrões de ferro usados na calibração

Concentração de ferro (mg/L)	Volume (mL) da solução padrões para diluir a 50,00 mL
0,00	0,00
0,511	2,50
1,02	5,00
3,06	15,00
4,08	20,00
5,11	25,00

3.4.2.3 Método de Análise

a) Análise das amostras

a1. Para a análise da amostra, foram pipetados 10,00 mL de amostra para um erlenmeyer de 125 mL. A seguir, foram adicionados 2 mL de HCl concentrado, 1 mL de solução de cloreto de hidroxilamônio e adicionou-se água até fazer um volume de cerca 50 mL. Depois, adicionaram-se as esferas de vidro (como reguladores de ebulição) e colocou-se na placa de aquecimento, aquecendo até ferver e reduzir o volume para cerca de 15 mL -20 mL, tendo arrefecido até à temperatura ambiente.

a2. De seguida, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 50,00 mL. Juntaram-se 10,00 mL de solução tampão de acetato e 4 mL de solução de ortofenantrolina, e diluiu-se até à marca. Homogeneizou-se, deixando em repouso no mínimo 10 minutos para o desenvolvimento de cor.

a3. Por fim, foi feita a leitura de absorvência da amostra de água no espectrofotómetro de UV-Vis no comprimento de onda 511 nm.

b) Análise dos padrões de calibração

A curva de calibração e a amostra foram preparadas simultaneamente; retirou-se uma alíquota de volume 10,00 mL de cada solução padrão, e seguiram-se os procedimentos analíticos da análise das amostras.

Os resultados da leitura das absorvências para as amostras e os padrões estão apresentados na parte dos resultados e discussão.

3.4.3 Nitrito (NO_2^-)

A análise deste parâmetro foi realizada nos dias 07 a 10 de maio de 2018 e foram utilizadas quatro amostras: uma amostra de água da cantina da Universidade de Aveiro, duas amostras que corresponderam a águas comerciais engarrafadas de 5L (Luso e Penacova) e uma amostra de água desconhecida. A amostra desconhecida foi preparada dissolvendo uma pequena porção de nitrito de sódio (NaNO_2) em água destilada num balão volumétrico de 100,0 mL.

3.4.3.1 Reagentes

Os reagentes usados para determinação do nitrito foram: ácido clorídrico, HCl (para análises; $\rho = 1,18 \text{ g/mL}$, 37 % e marca VWR), solução aquosa de amoníaco, NH_3 (para análises; $\rho = 0,91 \text{ g/mL}$, 25 % e marca VWR), ácido fosfórico (para análises; 85%, MERCK), sulfanilamida, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (puro; $\geq 99 \%$, BDH), cloreto de N-(1-naftil)etilenodiamina, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{C}_{12}\text{N}_2$ (puro; $\geq 97 \%$, BDH), nitrito de sódio, NaNO_2 (para análises; 99 %, PANREAC), oxalato de sódio, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (puro; $> 99 \%$, MAY BAKER) e permanganato de potássio, KMnO_4 (puro; MAY BAKER).

A partir dos reagentes respetivos acima indicados, preparam-se as seguintes soluções aquosas: ácido clorídrico 1 M, reagente de cor, solução padrão mãe de nitrito em N 264,2 mg/L, permanganato de potássio aproximadamente 0,01 M, solução de oxalato de sódio 0,0250 M. As soluções de KMnO_4 e a solução padrão de nitrito foram padronizadas. Os detalhes sobre o modo de preparação das soluções, sobre o procedimento de padronização das soluções de KMnO_4 e de nitrito e os cálculos associados estão descritos no ANEXO AIII (página 112).

3.4.3.2 Preparação das soluções padrão para calibração

Inicialmente preparou-se uma solução padrão mãe de nitrito com a concentração em N de 264,2 mg/L (ver anexo AIII). A concentração rigorosa desta solução foi determinada por padronização, conforme se referiu na secção anterior. Em seguida, preparou-se uma solução intermediária com a concentração de 52,84 mg/L, por diluição de 50,00 mL de solução mãe num balão volumétrico de 250,0 mL. A seguir, preparou-se uma solução padrão de trabalho com a concentração de 0,528 mg/L por diluição de 2,00 mL da solução intermediária num balão volumétrico de 200,0 mL. Foram preparadas uma série de soluções padrão de nitrito, medindo o volume adequado da solução padrão de trabalho de 0,528 mg/L, para balões volumétricos de 50,00 mL, conforme indicado na Tabela 15.

Tabela 0-15 Volumes de solução padrão de trabalho usados para preparar os padrões de nitrito-N usados na calibração

Concentração do nitrito em N (mg/L)	Volume (mL) da solução padrão para diluir a 50,00 mL
0,000	0,00
0,053	5,00
0,106	10,00
0,159	15,00
0,212	20,00
0,265	25,00

3.4.3.3 Método de Análise

a) Análise das amostras

a1. Se a amostra contém materiais sólidos em suspensão, deve ser filtrada por um filtro de membrana de 0,45 μm .

a2. No caso de a amostra não estar na gama de pH 5-9, é necessário ajustar-se o pH com ácido clorídrico (HCl) 1 M ou solução aquosa de amoníaco.

a3. Foram transferidos 25,00 mL de cada amostra para balões volumétricos de 50,00 mL, juntou-se 2,00 mL de reagente de cor, misturou-se bem e diluiu-se com água destilada até à marca .

a4. Em seguida, as soluções foram deixadas em repouso durante 10 minutos e até 2 horas após adição de reagente de cor. Por fim, fez-se a leitura da absorvência, num espectrofotómetro de UV-Vis no comprimento de onda correspondente ao máximo de absorvência do composto.

b) Análise dos padrões de calibração

Para a análise dos padrões; retirou-se uma alíquota de volume 25,00 mL, e seguiram-se os procedimentos analíticos dos passos a3 e a4 da análise das amostras.

Os resultados da leitura das absorvências para as amostras e os padrões estão apresentados na parte dos resultados e discussão.

3.4.4 Nitrato (NO_3^-)

A análise do nitrato pelo método espectrofotométrico UV-Vis (método A) foi realizada entre os dias 10 a 12 de abril de 2018, e foram utilizadas quatro amostras: duas amostras corresponderam a águas comerciais engarrafadas de 5 L (água Luso e Penacova), uma amostra de água da torneira do departamento de química da UA e outra amostra de água do lago do parque Infante D. Pedro em Aveiro. O estudo do nitrato pelo método de redução com cádmio (método B) foi realizado nos dias 25 a 27 de julho de 2018, e foi aplicado apenas a uma amostra de controlo preparada pela coorientadora, contendo uma concentração relativamente elevada de substâncias húmicas dissolvidas (amostra corada, com elevada absorvência a 275 nm, não sendo, portanto, analisável pelo método A).

3.4.4.1 Reagentes

Os reagentes usados para determinação do nitrato foram:

Método A- ácido clorídrico, HCl (para análises; $\rho = 1,18 \text{ g/mL}$, 37 % (m/m) e marca VWR), nitrato de sódio, NaNO_3 (para análises; 99,0 % e marca PANREAC).

Método B- sulfato de alumínio e potássio, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (para análises; 99 % e marca RIDEL-de HAEN), solução aquosa de amoníaco, NH_3 (para análises; $\rho = 0,91 \text{ g/mL}$, 25 % e marca VWR), cloreto de amónio, NH_4Cl (para análises; 99,6 % e marca J. T. BAKER), sulfato de cádmio (CdSO_4), pequeno porção de zinco sólido, reagente de cor e nitrato de sódio, NaNO_3 (para análises; 99 %, PANREAC).

A partir dos reagentes respetivos acima indicados, prepararam-se as seguintes soluções: soluções de ácido clorídrico 1 M e 6 M, solução tampão de cloreto de amónio/amoníaco (pH 8,5), solução padrão mãe de nitrato com uma concentração de 98,99 mg/L de N, solução de sulfato de cádmio, reagente de cor. Os detalhes sobre o modo de preparação dessas soluções e os cálculos associados estão descritos no ANEXO AIV (página 117). No mesmo anexo está também descrito o modo de preparação do cádmio esponjoso e da suspensão de hidróxido de alumínio

Nota: o reagente de cor foi o mesmo que se usou para a determinação do ião nitrito.

3.4.4.2 Preparação das soluções padrão para calibração

A partir da solução padrão mãe de nitrato 98,99 mg/L em N (preparação descrita no anexo AIV), preparou-se uma solução padrão intermediária (trabalho) com a concentração de 9,899 mg/L de N, por diluição de 20,00 mL de solução mãe num balão volumétrico de

200,0 mL, com água destilada. Em seguida, foram preparadas seis soluções padrão de nitrato, medindo o volume adequado da solução padrão intermediária de 9,899 mg/L de N, para balões volumétricos de 50,00 mL e 100,0 mL, conforme indicado nas Tabelas 16 e 17 respectivamente.

Tabela 0-16 Volumes de solução padrão intermediária usados na preparação dos padrões e concentrações das soluções preparadas (método A)

Concentração do nitrato em N (mg/L)	Volume (mL) da solução padrão para diluir a 50,00 mL
0,000	0,00
0,0999	0,50
0,199	1,00
0,399	2,00
0,799	4,00
0,999	5,00

Tabela 0-17 Volumes de solução padrão intermediária usados na preparação dos padrões e concentrações das soluções preparadas (método B)

Concentração do nitrato em N (mg/L)	Volume (mL) da solução padrões para diluir a 100,0 mL
0,000	0,00
0,0499	0,50
0,0999	1,00
0,199	2,00
0,299	3,00
0,399	4,00

3.4.4.3 Método de Análise

Método A

a) Análise das amostras

Mediram-se 50,00 mL da amostra, juntou-se 1,00 mL de ácido clorídrico 1,00 M e homogeneizou-se bem. Por fim, fez-se a leitura da absorvência no espectrofotômetro de

ultravioleta, nos comprimentos de onda 220 nm e 275 nm, utilizando um branco de água destilada.

b) Análise dos padrões de calibração

A curva de calibração e a amostra foram preparadas simultaneamente; seguiram-se os procedimentos analíticos da análise das amostras.

Método B

a) Análise das amostras

a1. Foram medidos 40,00 mL de amostra num tubo falcon de 50 mL. Adicionaram-se 1,6 mL de suspensão de hidróxido de alumínio. Tapou-se e agitou-se. Centrifugou-se a 1100 g durante 10 minutos.

a2. Transferiram-se, cuidadosamente, 25,00 mL de sobrenadante para um novo tubo falcon de 50,00 mL. Adicionaram-se 5,00 mL de solução tampão de cloreto de amônio/amoníaco (pH 8,5) e cerca de 1,00 g de cádmio esponjoso húmido.

a3. Levaram-se os tubos fechados a um agitador mecânico extremo a extremo ("end-over-end"), a "100 rotações/min" durante 90 minutos.

a4. Foram pipetados 20,00 mL da solução sobrenadante de amostra reduzida (tratamento com cádmio) para um erlenmeyer de 50,00 mL, em seguida adicionou-se 1,00 mL de reagente de cor.

a5. Deixou-se a solução durante 10 minutos a $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ num ambiente de pouca luz, leu-se a absorvência ao comprimento de onda correspondente ao máximo de absorvência do composto, numa célula de 1 cm, nas 2 horas seguintes.

b) Análise dos padrões de calibração

A curva de calibração e a amostra foram preparadas simultaneamente; retirou-se uma alíquota de volume 40,00 mL de cada padrão, e seguiram-se os procedimentos analíticos a2 a a5 da análise da amostra. Nota: a suspensão de hidróxido de alumínio não foi adicionada às soluções padrão e nem levadas à centrifuga.

Os resultados da leitura das absorvências para as amostras e os padrões estão apresentados na parte dos resultados e discussão.

3.4.5 Amónio (NH_4^+)

A análise deste parâmetro, foi realizada nos dias 16 a 18 de abril de 2018, foram utilizadas quatro amostras: uma amostra de água torneira da cantina Universidade de Aveiro, duas amostras que corresponderam a águas comerciais engarrafadas de 5L (Luso e Penacova), e outra amostra da água preparada em laboratório.

3.4.5.1 Reagentes

Os reagentes usados para determinação do amónio foram: solução de fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (para análises; $\geq 89\%$, BDH), etanol (para análises; 96% , RIDEL-de HAEN), nitrioprossiato de sódio, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$ (puro; CARLO ERBA), citrato trissódio, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (puríssimo; 98% , PANREAC), hidróxido de sódio, NaOH (para análises; $98,0\%$), hipoclorito de sódio (substituído por comercial: Lixivia-Neoblanc), cloreto de amónio, NH_4Cl (para análises; $99,6\%$, J.T. BAKER).

A partir dos reagentes respetivos acima indicados, preparam-se as seguintes soluções: solução de fenol $1,26\text{ M}$, solução de nitroprussiato $0,02\text{ M}$, solução de citrato de sódio alcalina, solução de hipocloreto de sódio (foi substituído por LIXIVIA-NEOBLANC comercial), solução padrão cloreto de amónio $0,806\text{ mg/L}$. Os detalhes sobre o modo de preparação dessas soluções e os cálculos associados estão descritos no ANEXO AV (página 119).

3.4.5.2 Preparação das soluções padrão para calibração

A partir da solução padrão mãe de amoníaco $1007,47\text{ mg/L}$ (preparada descrito no anexo AV.6), preparou-se a solução padrão intermediária de concentração $8,06\text{ mg/L}$ num valão volumétrico $250,0\text{ mL}$. Em seguida fez-se uma diluição da solução anterior em balão volumétrico de $100,0\text{ mL}$, de modo a ficar com uma concentração de $0,806\text{ mg/L}$ (solução para trabalho). Por último, foram preparadas uma serie de soluções padrão, medindo um volume adequada da solução trabalho, para aos balões volumétricos de $50,00\text{ mL}$, conforme na Tabela 18.

Tabela 0-18 Cálculo dos volumes para os padrões do amoníaco em N

Concentração do amoníaco em N (mg/L)	Volume (mL) da solução padrões para diluir a 50,00 mL
0,00	0,00
0,008	0,50
0,032	2,00
0,081	5,00
0,161	10,00
0,314	20,00

3.4.5.3 Método de Análise

a) Análise das amostras

a1. Foram transferidos 25,00 mL de cada amostra da água para um balão volumétrico de 50,00 mL, juntando 1,00 mL de solução de fenol, 1,00 mL solução nitroprussiato de sódio, e 2,50 mL de solução alcalina oxidante; perfazendo até ao volume final.

a2. Deixou-se a cor desenvolver à temperatura ambiente (22 °C a 27 °C) durante o máximo de 1 hora. Por fim, fazer a leitura de absorvência, num espectrofotómetro de UV-Vis ao comprimento de onda correspondente ao máximo de absorvância do composto.

b) Análise dos padrões de calibração

A curva de calibração e as amostras foram preparadas simultaneamente; medindo o volume adequado das soluções padrão preparadas para os 6 balões volumétricos de 50 mL, foi adicionada água destilada até ao volume aproximadamente de 25,00 mL. Em seguida, seguiram-se os procedimentos analíticos da análise das amostras.

Os resultados da leitura das absorvências para as amostras e os padrões estão apresentados na parte dos resultados e discussão.

3.4.6 Sólidos dissolvidos totais (SDT)

A análise deste parâmetro, foi realizada entre nos dias 21 a 22 de março de 2018, e foram utilizadas três amostras: uma correspondeu a água comercial engarrafada de 0,5 L (água de Carvalhelhos), uma amostra da água torneira da cantina da UA e a outra da água

da torneira do Departamento de Química. O método de análise foi aplicado apenas uma vez para cada amostra.

3.4.6.1 Reagentes

Reagentes analíticos: não é utilizada nenhuma solução, apenas a amostra.

3.4.6.2 Método de Análise

1. Foram preparadas três cápsulas de (porcelana e vidro) de 100 mL de capacidade. Primeiramente foram lavadas com água destilada e colocadas numa estufa a 180 °C durante cerca de 1 hora, e seguidamente após arrefeceram no exsicador e determinou-se a sua massa (B) com a balança analítica de precisão $\pm 0,0001$ g.
2. Filtração: foi colocado um filtro de fibra de vidro com 1,2 μ m de porosidade num cadinho, medidos 100 mL da amostra com proveta para filtrar com aplicação de vácuo, foi lavado o filtro com volume adequado de água destilada (cerca de 20 mL) por três vezes e foi deixado 3 minutos para recolher todas as lavagens.
3. O filtrado total foi transferido para a cápsula e evaporado até secura em banho-maria. Entretanto, a cápsula de porcelana que contém o resíduo seco foram colocadas na estufa de secagem pelo menos 1 hora, à temperatura de 180 °C, até a secagem completa. Em seguida arrefeceu no exsicador durante alguns minutos imediatamente determinada a massa (A) da cápsula com resíduo. A fluxograma do procedimento, conforme o ANEXO BI (página 124).

Os resultados estão apresentados na parte dos Resultados e discussão.

3.4.7 Dureza

No estudo deste parâmetro foi realizada nos dias 13 a 15 de março de 2018, foram utilizadas quatro amostras: duas amostras correspondem a águas comerciais engarrafadas de 5 L (Luso e Cruzeiro), amostra desconhecida (fornecida pelo orientador) e outra de água torneira do Departamento de Química da UA. O método de análise foi repetido três vezes para cada uma das amostras.

3.4.7.1 Reagentes

Os reagentes usados para determinação da dureza foram: Cloreto de amónio NH_4Cl (para análises; 99,6 % e marca J. T. BAKER), solução aquosa de amoníaco, NH_3 (para

análises; $\rho = 0,91 \text{ g/mL}$, 25 % e marca VWR), Negro de Eriócomo-T (puro; FLUKA), sal dissódico de EDTA (para análises; 99,01 %-101,0 %, PANREAC).

A partir dos reagentes respetivos acima indicados, preparam-se as seguintes soluções: solução tampão de amónia/cloreto de amónio (pH 10), solução do sal dissódico do EDTA com concentração rigorosamente conhecida (0,01002 M). Os detalhes sobre o modo de preparação dessas soluções e os cálculos associados estão descritos no ANEXO AVI (página 120).

3.4.7.2 Método de Análise

1. Foram medidos 25,00 mL de cada amostra da água e transferidos para um balão erlenmeyer de 250 mL.
2. Adicionaram-se 2,00 mL da solução tampão de pH 10, uma pequena porção (sólido) do indicador de Negro de Eriocromo-T com uma espátula, agitando bem até estar completamente dissolvido.
3. Em seguida, foram titulados com a solução do EDTA de concentração rigorosamente conhecida $\pm 0,01 \text{ M}$, até a mudança de cor rosa (vinho tinto) para uma cor azulada. Registou-se o volume da solução de EDTA gasto na titulação. O detalhe está no fluxograma do procedimento do ANEXO BII (página 124).

Os resultados estão apresentados na parte do resultado e discussão.

3.4.8 Alcalinidade

A análise deste parâmetro, foi realizada entre nos dias 16 a 20 de março de 2018, tendo sido utilizadas quatro amostras: duas correspondem a águas comerciais engarrafadas de 5 L (Luso e Cruzeiro), uma a água da cantina da UA, e outra a água da torneira do Departamento de Química. O procedimento foi repetido três vezes para cada uma das amostras.

3.4.8.1 Reagentes

Os reagentes usados para determinação da alcalinidade total foram: tetraborato de sódio deca-hidratado, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (para análises; 99,5 %, RIDEL-de HAEN), ácido

clorídrico, HCl (para análises; $\rho = 1,18 \text{ g/mL}$, 37 % e marca VWR), indicadores fenolftaleína e verde crmo-cresol.

A partir dos reagentes respetivos acima indicados, preparam-se as seguintes soluções; solução tetraborato de sódio deca-hidrtada 0,10000 M, solução padrão ácido clorídrico 0,09431 M, e as soluções indicadores (vermelho de metilo, fenolftaleína e verde de bromocresol). Os detalhes sobre o modo de preparação dessas soluções e os cálculos associados estão descritos no ANEXO AVII (página 121).

3.4.8.2 Padronização de uma solução de ácido clorídrico aproximadamente 0,1 M

Neste trabalho, a padronização da solução ácido clorídrico foi feita seguindo o manual de procedimento da aula prática 2 para o laboratório de química-física. Foi enchida uma bureta de 25,00 mL com solução de ácido clorídrico de concentração aproximada 0,1 M preparada anteriormente. Em seguida, foram pipetados 10,00 mL de tetraborato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) de concentração rigorosamente conhecida (0,10000 M), para um balão erlenmeyer de 250 mL, juntando 3 gotas de indicador vermelho de metilo, e foi titulado com a solução de HCl aproximadamente 0,1 M. tendo-se anotado o volume gasto. Colocou-se um papel branco debaixo do balão erlenmeyer de modo a ser mais perceptível a mudança de cor no ponto de equivalência, de amarelo para rosa avermelhado.

3.4.8.3 Método de Análise

1. Inicialmente encheu-se uma bureta de 25,00 mL com solução padrão diluída de ácido clorídrico padronizada.
2. Pipetam-se 50,00 mL da amostra, para um balão erlenmeyer de 250 mL, foram adicionadas 2-3 gotas de indicadora fenolftaleína e as amostras ficam incolor.
3. Foram pipetados, outra vez, 50,00 mL da amostra para um balão erlenmeyer de 250mL. De seguida foram adicionadas 2-3 gotas do indicador verde de bromo-cresol, a solução apresenta cor azulada. A seguir a solução foi titulada com a solução diluída de HCl até ocorrer mudança da cor, que vai do azul para o amarelo. Anota-se o volume total de HCl gasto na titulação. O fluxograma do procedimento está no ANEXO BIII (página 125).

Os resultados estão apresentados na parte dos resultados e discussão.

3.4.9 pH

O estudo deste parâmetro foi realizado no dia 26 de março de 2018 e foram utilizadas quatro amostras: duas corresponderam a águas comerciais engarrafadas de 5 L (Luso e Penacova), uma da água torneira da cantina da Universidade de Aveiro, e outra de água da torneira do laboratório Departamento de Química. A análise deste parâmetro foi repetida três vezes para cada uma das amostras

3.4.9.2 Reagentes

Reagentes analíticos: não foi utilizada nenhuma solução, apenas as soluções tampão comerciais de pH 7 e 4 (marca VWR Chemicals, AVS Titrimorm).

3.4.9.3 Método de Análise

1. Em primeiro lugar, ligou-se o potenciómetro e deixou-se estabilizar, lavou-se o eléctrodo combinado com água destilada e secou-se com papel absorvente.
2. Em seguida, fez-se a calibração do aparelho com as soluções tampão de pH 7 e pH 4. Após isto, lavou-se outra vez o eléctrodo combinado com água destilada e secou-se com papel absorvente.
3. Introduziu-se o eléctrodo combinado na amostra a ser analisada e registou-se o pH 4. Antes de desligar o aparelho, lavou-se muito bem o eléctrodo combinado de pH com água destilada, de seguida secou-se e mergulhou-se na solução de cloreto de potássio 3 M (solução de armazenamento).

Os resultados estão apresentados na parte dos resultados e discussão.

3.4.10. Condutividade

O estudo deste parâmetro foi realizado no mesmo dia e com a mesma amostra da análise do pH.

3.4.10.1 Reagentes

Reagentes analíticos: não é utilizada nenhuma solução, apenas a amostra e água destilada.

3.4.10.3 Método de Análise

1. Ligar o condutivímetro e deixar estabilizar
2. Lavar a célula de condutividade com água destilada e enxugá-la com papel absorvente e mergulhar pelo menos 2 ou 3 vezes na amostra a ser medida.
3. Introduzir o valor da constante da célula ($k=0,96 \text{ cm}^{-1}$).
4. Introduzir a amostra a ser analisada.
5. Medir a temperatura da amostra com a sonda que faz a compensação automática.
6. Registrar o valor de condutividade indicada no instrumento.
7. Para passar à amostra seguinte, repetir os procedimentos anteriores dos pontos 2, 4 e 6.
8. Por último, lavar a célula de condutividade com água destilada, secar com papel absorvente e desligar o aparelho.

Os resultados estão apresentados na parte dos resultados e discussão.

3.4.11. Cor

A análise da cor de uma amostra da água do lago Infante D. Pedro foi realizada entre os dias 3 e 7 de setembro. O processo de amostragem foi efetuado no 1º dia na parte de manhã e foi utilizado material de vidro de 2 L. A amostra foi levada diretamente ao laboratório e guardada no frigorífico depois da filtração por vácuo com papel de filtro 0,45 μm .

Neste trabalho, apenas o parâmetro da cor foi determinado por três métodos nomeadamente: comparação visual (**método A**), espectrofotométrico no comprimento de onda 410 (**método B**) e espectrofotométrico através dos coeficientes triestimulares (**método C**). Além disso, foram feitas várias repetições (três) em dias diferentes. O objetivo deste trabalho, além de saber a concentração da cor (mg/L de Pt-Co), é, também, de estudar o desempenho dos métodos, para, no final, podermos avaliar se conduzem ou não a resultados idênticos, através da Análise da Variâncias (ANOVA).

3.4.11.1 Reagentes

Os reagentes usados para determinação da cor foram: cloreto de cobalto cristalizado, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (para análises; 99,0 % e a marca MERCK), cloro platinato de potássio, $\text{K}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$ (para análises; puro e marca MERCK), ácido sulfúrico (para análises; >95 %, marca FISCHER Scientific UK), hidróxido de sódio, NaOH (para análises; 98,0 %).

A partir dos reagentes acima indicados, preparam-se as seguintes soluções: solução ácido sulfúrico 1 M, solução hidróxido de sódio 1 M, e a solução padrão de cor com a concentração 500 mg/L de Pt .

3.4.11.3 Preparação das soluções padrão de cor

Para preparar a solução padrão (mãe) com concentração de 500 mg/L de platina, dissolveram-se 1,245 g de cloroplatinato de potássio, $\text{K}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$ (equivalência de 500 mg de Pt metálico) e 1,00 g de cloreto de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), em água destilada contendo 100 mL de ácido clorídrico concentrado, e diluiu-se para 1000 mL com água destilada. Em seguida, preparou-se uma série de soluções padrão de platina cobalto (Pt-Co) com o intervalo de concentração de 5,00 mg/L – 70,00 mg/L de Pt, diluindo o volume adequado de solução padrão de 500 mg/L de platina em balões volumétricos de 50 mL e perfazendo o volume final com água destilada, conforme indicado na Tabela 19.

Segundo o método padrão ASTM 1209, a estabilidade da solução padrão de cor 500 mg/L Pt-Co permanece estável durante pelo menos um ano e também não reduz significativamente durante dois anos, quando a armazenada e guardada em frasco de vidro escuro (âmbar) (Consultado em setembro de 2018: <https://measuretruecolor.hunterlab.com/tag/pt-co/>).

Tabela 0-19 Cálculo dos volumes para os padrões cor

Volume de solução padrão para diluir a 50,00 mL	Unidade de cor Pt-Co
0,00	0,00
0,50	5,00
1,00	10,00
1,50	15,00
2,00	20,00
2,50	25,00
3,00	30,00
3,50	35,00
4,00	40,00
4,50	45,00
5,00	50,00
5,50	55,00
6,00	60,00
6,50	65,00
7,00	70,00

3.4.11.4 Métodos de análise da Cor

Método A (Comparação visual)

- 1) Inicialmente, fazer um ensaio prévio: medir aproximadamente 45,00 mL da amostra da água filtrada num tubo de ensaio com a capacidade de ± 50 mL e comparar a cor da amostra com uma série de soluções padrão de cloroplatinato preparada anteriormente (Tabela 19), por uma técnica de olhar verticalmente para baixo através de tubo contra um fundo branco (registrando duas soluções padrão parecidas com amostra). Se a cor de amostra for superior a 70 unidades, dilui-la com água destilada em proporção conhecida até estar dentro do intervalo da série dos padrões. Neste caso, o resultado obtido deve ser multiplicado pelo fator de diluição.

- 2) Depois de identificar as duas soluções padrão com cor mais próxima da amostra, prepararam-se várias soluções com concentrações compreendidas entre estes dois limites e com intervalos de 1 mg/L.

Os resultados foram apresentados na parte do resultado e discussão.

Método B

1. Foi transferido o volume adequado da amostra filtrada e guardada no frigorífico para um frasco de vidro âmbar de volume aproximado de 100,0 mL.
2. De seguida, foram preparadas as soluções padrão intermédias no intervalo de concentrações de 15,00 mg/L – 30,00 mg/L de Pt-Co (Tabela 20).
3. Antes a leitura das absorvências, identificou-se a cor por comparação visual entre a amostra a ser testada e as soluções padrão preparadas. A seguir, traçou-se o espectro de uma amostra e da solução padrão que apresentava a mesma cor que a amostra, e o comprimento de onda escolhido corresponde ao comprimento de onda onde se regista a maior absorvência.

Tabela 0-20 Cálculo dos volumes para os padrões da curva de calibração de cor (método B)

Volume de solução padrão para diluir a 100,0 mL	Unidade de cor (Pt-Co)
0,00	0,00
1,00	5,00
2,00	10,00
3,00	15,00
4,00	20,00
5,00	25,00
6,00	30,00

Os resultados da leitura das absorvências para as amostras e os padrões estão apresentados na parte dos resultados e discussão.

Método C

A amostra da água filtrada e as soluções padrão preparadas anteriormente (do método B) foram levadas ao espectrofotômetro e medidas as suas transmitâncias de acordo com vários comprimentos de onda que correspondem aos valores triestimulares de X, Y e Z (Tabela 21), conforme explicado na seção 2.11.

Tabela 0-21 Ordens comprimentos de onda selecionadas e respectivos fatores para determinar as transmitâncias (método C)

Número ordenada	Comprimentos de onda (Anm)		
	X	Y	Z
1	435,5	489,5	422,2
2	461,2	515,2	432,0
3	544,3	529,8	438,6
4	564,1	541,4	444,4
5	577,4	551,8	450,1
6	588,7	561,9	455,9
7	599,5	572,5	462,0
8	610,9	584,8	468,7
9	624,2	600,8	477,7
10	645,9	627,3	495,2
fatores ordenados para 10	0,09806	0,10000	0,118140

A partir dos dados de transmitância aos comprimentos de onda apresentados na Tabela 21, calcularam-se os valores de coeficientes triestimulares (X, Y e Z), e os índices amarelares (YID1925) conforme descrito na seção 2.11 (método C). O resultado dos cálculos de transmitâncias, coeficientes triestimulares e os índices amarelares para as amostras e os padrões estão apresentados na parte dos resultados e discussão.

3.4.12. Cálculos estatísticos

a) Limite de deteção (L.D) e o Limite de Quantificação (L.Q)

O limite de deteção (L.D) é a menor concentração do analito no qual temos confiança estatística e que pode ser detetada pelo método; e o limite de quantificação (L.Q) é a menor concentração do analito ou normalmente corresponde à menor concentração da curva de calibração, do qual se consegue obter uma resposta significativa com exatidão e precisão e desvio padrão residual ($S_{y/x}$) é dispersão dos resultados do sinal instrumento em torno da curva de calibração (*Guia RELACRE 13, 2000*). O limite de deteção e o limite de quantificação foram calculados através da curva de calibração, como apresentado nas seguintes equações:

$$L.D = \frac{[3,3 \cdot S_{y/x}]}{b} \quad L.Q = \frac{[10 \cdot S_{y/x}]}{b} \quad S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y})^2}{n - 2}}$$

onde, $S_{y/x}$ = desvio padrão residual obtido da curva calibração, b = declive da reta, y_i = sinal experimental da curva de calibração, \hat{y} = sinal calculado da curva de calibração e n = número de ensaio da curva de calibração

b) Desvio padrão: estimativa com repetições ($S_{x_0,R}$) e intervalo de confiança.

O Desvio padrão estimativa ($S_{x_0,R}$) permite calcular o erro associado para qualquer concentração da amostra com várias repetições, através do desvio padrão residual da reta de calibração. O intervalo de confiança é o intervalo estimado no qual se encontra o valor verdadeiro pelas várias determinações realizadas com um nível de confiança de 95% (Ellis, J, p. 6). Como podemos ver nas seguintes expressões:

$$S_{x_0,R} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$C = x_0 \pm t_v * S_{x_0}$$

Onde, m = número de réplicas da amostra, n = número determinação da curva de calibração, y_0 = valor médio do sinal da amostra, \bar{y} = média do sinal da curva de calibração, b = declive

da reta, x_o = média da concentração de amostra, t_v = t Student ($n - 2, GL$) para um nível de confiança 95%, e S_{x_o} = desvio padrão da amostra.

c) Erro relativo (Er)

O erro relativo expressa-se em percentagem (%) é um dos requisitos que permite avaliar o nível exactidão de um método de ensaio. Na maioria dos casos na prática, o método é exato quando a taxa do erro relativo é inferior ou igual a 5 % (*Guia RELACRE 13, 2000*). Foi calculado pela seguinte equação:

$$Er = \frac{X_{lab} - X_v}{X_v} \times 100$$

onde, X_{lab} = valor calculada experimentalmente e X_v = valor aceite como verdadeiro (referência).

d) Tratamentos estatística com ANOVA

A ANOVA é conhecida como Análise de Variância, pois é uma das ferramentas mais utilizadas estatisticamente para avaliar as diferenças entre um ou mais valores médios (*Lane, n.d, p. 518*). Na tabela seguinte apresentamos, resumidamente, a análise de variância para uma experiência de dois dimensões com n repetições.

Tabela 0-22 Resumo da análise de variância para o tratamento de duas dimensões com n repetições.

Fontes de variação	soma dos quadrados (SS)	grau de liberdade (DF)	quadrados medio	F teste
Linha (A)	SSA	a-1	$MSA = SSA/(a-1)$	$FSA = MAS/MSE$
Coluna (B)	SSB	b-1	$MSB = SSB/(b-1)$	$FSB = MSB/MSE$
Interação dois fatores (AB)	SS(AB)	(a-1)(b-1)	$MSAB = SS(AB)/(a-1)(b-1)$	$FSAB = MSAB/MSE$
Residual (erro)	SSE	ab(n-1)	$MSE = SSE/ab(n-1)$	
Totais	SST	abn-1		

Fontes: (Myers & Myers, 2007, p. 581.)

Para avaliar os resultados dos tratamentos da amostra, calculámos o valor F teste com base na comparação da variância entre grupo e variância dentro do grupo. Além disso, confirmámos os valores F tabelados com base no valor do grau de liberdade, usado na tabela

de distribuição F com nível de confiança de 95%. Comparação entre F calculado e F tabelado: caso se o F calculado for inferior ou igual ao F tabelado ($F_{cal} \leq F_{tab}$), isto significa que a média total da amostra é a mesma ou as variâncias não são estatisticamente diferentes, caso contrário, se o F calculado for superior ao F tabelado ($F_{cal} > F_{tab}$), isto tem efeito significativo, ou pelo menos uma das médias da amostra testada é diferente dos outros (variâncias estatisticamente diferentes) (*Guia RELACRE 13, 2000, p. 30*).

No final, para descobrir qual é o método apresenta uma diferença significativa, podemos calcular através da seguinte equação:

$$LSD = t_{0,05}^{GL} \sqrt{MSE \left(\frac{1}{N_i} + \frac{1}{N_j} \right)}$$

Onde, LSD = diferença menor significativa, MSE= médios quadrados, e GL grau liberdade. Disponível em: <http://www.statisticshowto.com/how-to-calculate-the-least-significant-difference-bsd/>.[Consultando em setembro de 2018]

4º Capítulo Resultados e Discussão

4.1 Alumínio

A seleção do comprimento de onda para a análise espectrofotométrica foi realizada traçando o espectro do padrão mais concentrado (**figura 22**). O comprimento de onda correspondente ao máximo de absorvência foi de 533,5 nm, tendo sido este o valor selecionado para esta análise.

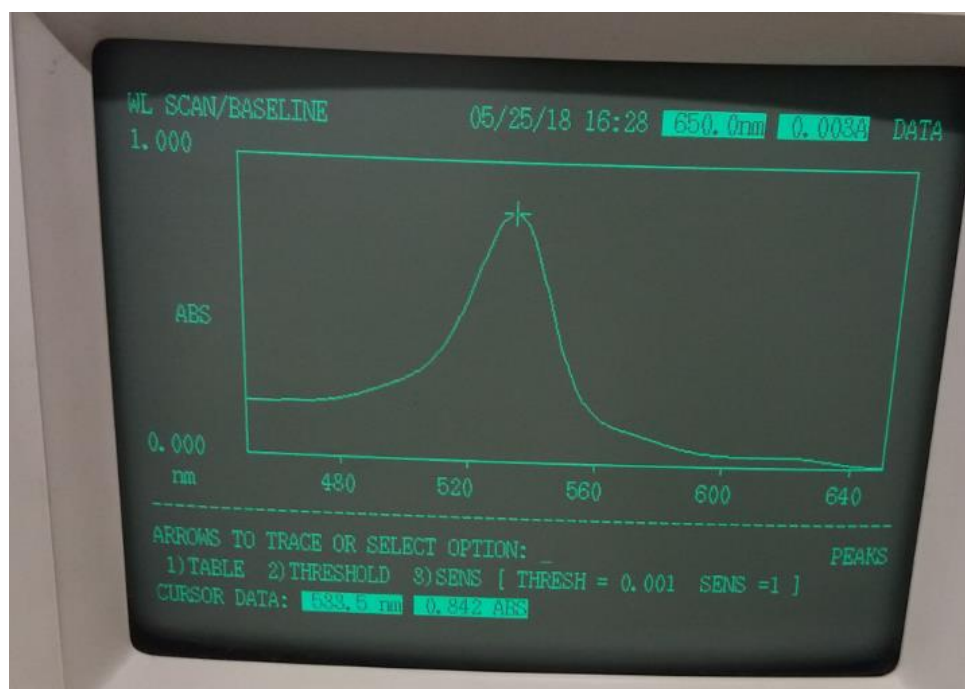


Figura 22 - Comprimento de onda máxima do complexo de alumínio (tirada pelo Autor)

Após a realização do procedimento anterior, mediram-se as absorvências dos padrões e das amostras estando os respectivos valores apresentados nas tabelas 23 e 24, respectivamente.

Tabela 0-23 Dados da curva de calibração da análise de alumínio

Concentração dos padrões [Al] (mg/L)	Absorvência (A 533,5 nm)
0,000	0,137
0,050	0,274
0,100	0,404
0,150	0,553
0,200	0,693
0,250	0,839

Com os resultados apresentados na Tabela 23 obteve-se a curva de calibração $A = 2,8091C_{Al} + 0,1322$ que se encontra representada na Figura 23.

Tabela 0-24 Valores da absorvência das amostras de alumínio

Amostra	Absorvências (533,5 nm)
A (água Luso)	0,189
B (água Penacova)	0,232
C (água torneira)	0,150

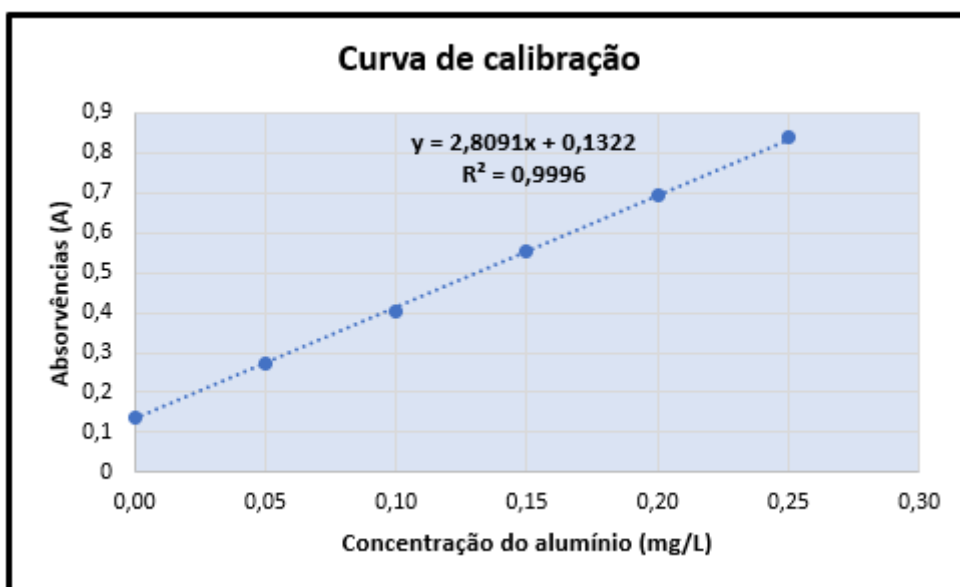


Figura 23 - Curva de calibração de alumínio

O valor do coeficiente de correlação (R) foi de 0,9998 que é superior ao valor mínimo aceitável de 0,995 ((*Guia RELACRE 13, 2000, p. 9*). A partir do desvio padrão residual ($S_{y/x}$)

da reta de calibração calcularam-se os valores do limite de detecção (L.D) e limite de quantificação (L.Q), que se encontram também na Tabela 25. O valor de L.D calculado (0,006 mg/L) corresponde exatamente ao valor indicado por Greenberg et al (1999) como sendo o LD deste método.

Tabela 0-25 Parâmetros estatísticos do método estudado

Parâmetros estatísticos	Os valores calculados
Coefficiente de determinação (R^2)	0,9996
Desvio padrão ($S_{y/x}$)	0,00569
Limite de detecção (L.D)	0,006 mg/L
Limite de quantificação (L.Q)	0,020 mg/L

As concentrações de alumínio, intervalos de confiança e respetivos desvio padrão nas amostras analisadas encontram-se na Tabela 26.

Tabela 0-26 Resultados das concentrações com intervalo de confiança do alumínio

Amostras	[Al] (mg/L)	Precisão (S_{xo} , mg/L)	Exatidão (mg/L)
A (água luso)	$0,020 \pm 0,008$	0,003	-
B (Água Penacova)	$0,036 \pm 0,008$	0,003	-
C (água torneira UA)	nq	0,003	-

nd = não quantificada

De acordo com os resultados apresentados na tabela 26, verificou-se que a concentração do alumínio na amostra B só foi possível quantificar por estar acima do LD e LQ; na amostra A é possível calcular, embora a concentração seja igual ao LQ. No entanto, a concentração do alumínio na amostra C é igual ao valor de LD, por isso, não possível calcular, devido ao facto de estar abaixo do limite de quantificação (LQ) do método.

Com base nos resultados apresentados na tabela 26, observou-se que a concentração do alumínio nas amostras A e B são muito baixas. Comparando a concentração do alumínio nas amostras das águas testadas com a legislação, verificamos que nas amostras engarrafadas de Luso (amostra A) e Penacova (amostra B), os resultados são muito inferiores ao valor paramétrico estabelecido pelo Decreto-Lei nº 5/2009 de Timor-Leste, no qual o valor máximo aceitável de alumínio para a água destinada ao consumo humano é de 0,2 mg/L.

4.2 Ferro

A seleção do comprimento de onda para a análise espectrofotométrica foi realizada traçando o espectro do padrão mais concentrado. O comprimento de onda correspondente ao máximo de absorvência foi de 511 nm, tendo sido este o valor selecionado para esta análise (figura 24).

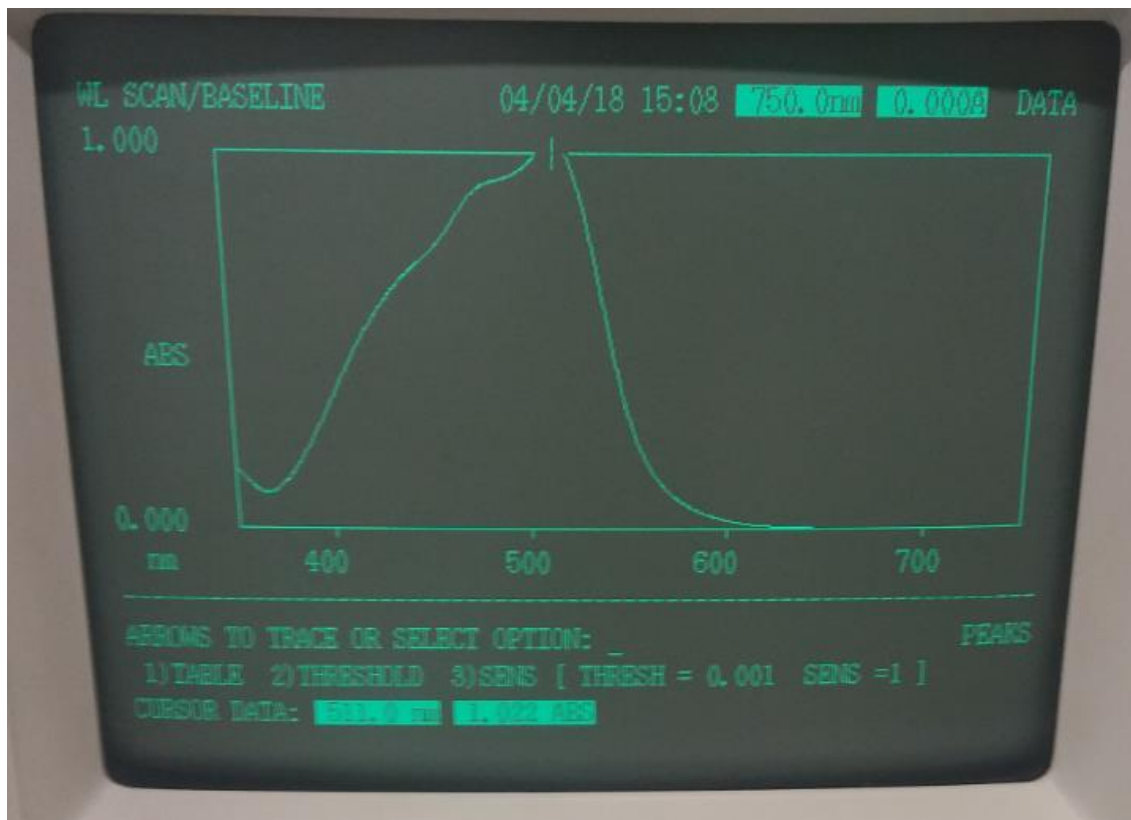


Figura 24 - Comprimento de onda máxima (511,0 nm) do complexo de Ferro (tirada pelo Autor)

Após a realização do procedimento anterior, mediram-se as absorvências dos padrões e das amostras estando os respectivos valores apresentados nas tabelas 27 e 28, respectivamente.

Tabela 0-27 Dados da curva de calibração da análise de ferro

Concentração dos padrões [Fe] (mg/l)	Absorvência (A 511 nm)
0,000	0,012
0,511	0,107
1,02	0,205
3,06	0,618
4,08	0,824
5,11	1,023

Com os resultados apresentados na Tabela 27 obteve-se a curva de calibração $A = 0,1993C_{Fe} + 0,0072$ que se encontra representada na Figura 25.

Tabela 0-28 Valores da absorvência das amostras de ferro

Amostra	Absorvência (511 nm)			
	I	II	III	média
*A (água preparada em laboratório)	0,556	0,555	0,556	0,555
B (água preparada em laboratório)	0,385	0,385	0,386	0,385

Nota: *A = amostra diluída cinco vezes

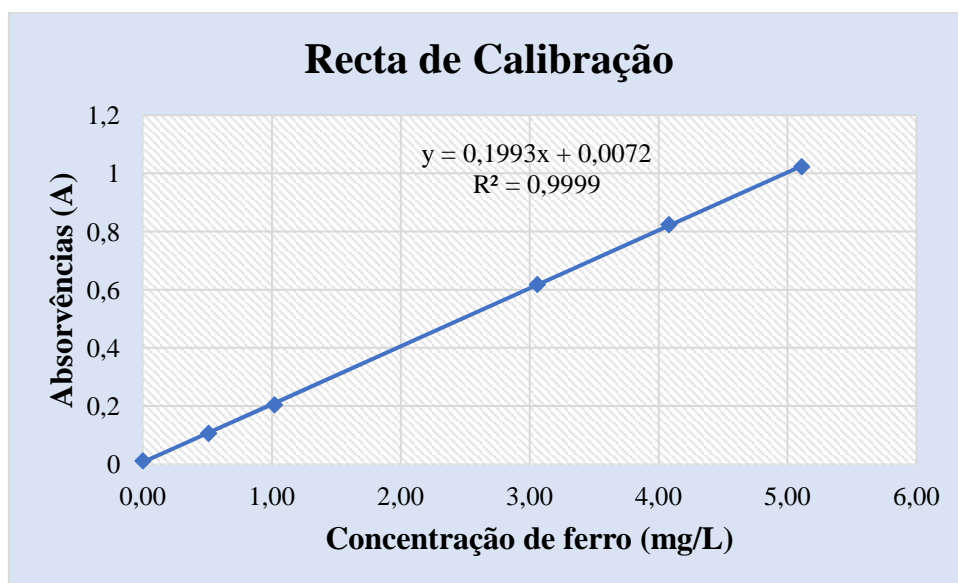


Figura 25 - Curva de calibração de ferro

O valor do coeficiente de correlação (R) foi de 0,9999 que é superior ao valor mínimo aceitável de 0,995 ((*Guia RELACRE 13, 2000, p. 9*). A partir do desvio padrão residual ($S_{y/x}$)

da reta de calibração calcularam-se os valores do limite de detecção (L.D) e limite de quantificação (L.Q), que se encontram também na Tabela 29. O valor de L.D calculado (0,073 mg/L) é superior ao valor de 0,01 mg/L indicado por Greenberg et al (1999) como sendo o LD do método.

Tabela 0-29 Parâmetros estatísticos do método estudado

Parâmetros estatísticos	Os valores calculados
Coefficiente de determinação (R^2)	0,9999
Desvio padrão ($S_{y/x}$)	0,0044
Limite de detecção (LD)	0,073 mg/L
Limite de quantificação (LQ)	0,22 mg/L

As concentrações de ferro e respetivos intervalos de confiança nas amostras analisadas encontram-se na Tabela 30.

Tabela 0-30 Resultados das concentrações, intervalo de confiança e respetivos valores precisão do ferro

Amostras das águas	[ferro] (mg/L)	Precisão (S_{xo} , mg/L)	Exatidão
A (preparada pelo orientador)	$13,75 \pm 0,043$	0,03	-
B (preparada pela Autor)	$1,89 \pm 0,044$	0,03	-

Nota: A concentração apresentada para amostra A já está corrigida em relação à diluição e a exatidão não foi calculado, devido não tinha valor de referência.

De acordo com os resultados apresentados na tabela 29, verificou-se que é possível calcular a concentração de ferro presente nas amostras A e B porque os seus valores são maiores (muito acima) do que L.D e L.Q do método.

Como referido anteriormente, as amostras em estudo deste trabalho foram preparadas em laboratório com concentrações elevadas. Assim, as soluções padrão de trabalho foram preparadas fora do limite máximo estabelecido pela legislação, o que poderá ser o motivo pelo qual um LD deu superior ao indicado por Greenberg et al (1999). No entanto, para futuro, na determinação duma amostra de água destinada ao consumo humano em Timor-Leste, o intervalo de concentração das soluções padrão deve ser inferior ao limite máximo estabelecido pela legislação para o ferro, que é de 0,2 mg/L.

Conforme se pode verificar, na amostra da água preparada pelo orientador há uma absorvência elevada, por isso essa amostra foi diluída cinco vezes, para que a concentração da solução diluída fique no intervalo de concentrações da curva de calibração. Assim, podemos calcular a concentração do ferro presente na amostra.

Com base nos resultados obtidos na Tabela 30, observa-se que as duas amostras testadas apresentaram um resultado muito elevado, fora dos parâmetros estabelecidos pelo Decreto-Lei nº 5/2009 pelo qual, o valor máximo aceitável para o ferro é 0,2 mg/L. No entanto, podemos concluir que no futuro, se uma amostra da água do sistema de abastecimento de água destinada ao consumo humano em Timor-Leste, apresentar uma concentração semelhantes às destas amostras, devem ser feitos tratamentos antes da sua utilização para fins domésticos.

4.3 Nitrito

A seleção do comprimento de onda para a análise espectrofotométrica foi realizada traçando o espectro do padrão mais concentrado. O comprimento de onda correspondente ao máximo de absorvência foi de 541 nm, tendo sido este o valor selecionado para esta análise.

Após a realização do procedimento anterior, mediram-se as absorvências dos padrões e das amostras estando os respetivos valores apresentados nas tabelas 31 e 32, respetivamente.

Tabela 0-31 Dados da curva de calibração da análise de nitritos-N

Concentrações dos padrões [N-NO₂] (mg/L)	Absorvência (A_{541 nm})
0,000	0,003
0,0558	0,155
0,112	0,312
0,167	0,475
0,223	0,628
0,279	0,787

Com os resultados apresentados na Tabela 31 obteve-se a curva de calibração $A = 2,966C_{N\text{-nitrito}} + 0,003$ que se encontra representada na Figura. 26.

Tabela 0-32 Valores da absorvência das amostras de nitrito

Amostra	Absorvências (541 nm)
A (água Luso)	0,002
B (água Penacova)	0,003
C (água torneira da cantina UA)	0,003
*D (água desconhecido)	0,418

* =diluída 2,5 vezes

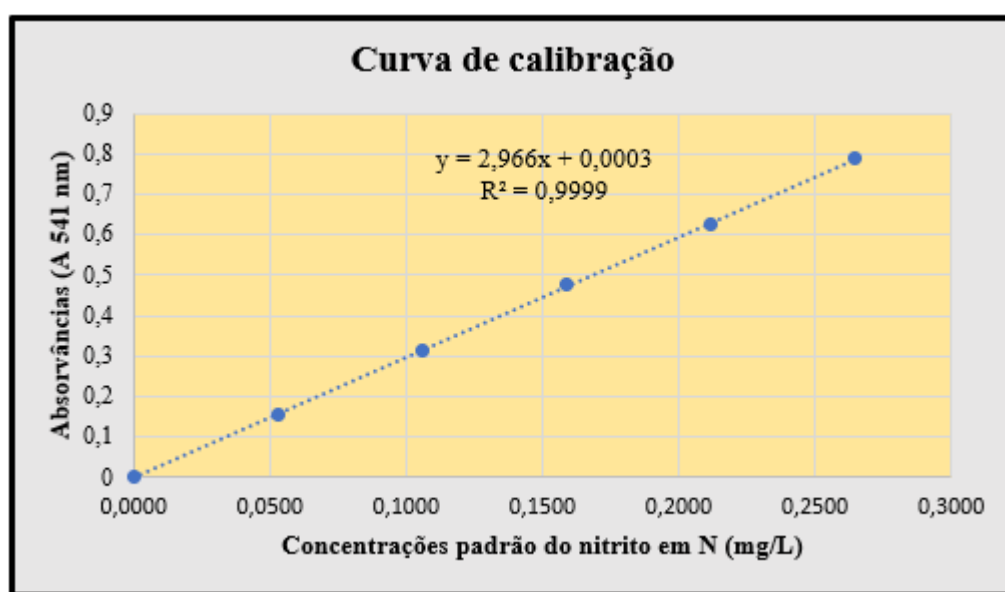


Figura 26 - curva de calibração do N-nitrito

O valor do coeficiente de correlação (R) foi de 0,99996 que é superior ao valor mínimo aceitável de 0,995 ((*Guia RELACRE 13, 2000, p. 9*). A partir do desvio padrão residual ($S_{y/x}$) da reta de calibração calcularam-se os valores do limite de deteção (L.D) e limite de quantificação (L.Q), que se apresenta na Tabela 33. O valor de L.D calculado (0,0029) é inferior a 10 % do valor paramétrico, o que corresponde a uma das características de desempenho do método a usar na análise do nitrito, estabelecidas no Decreto-Lei nº 5/2009. A legislação de Timor-Leste estabelece o valor máximo aceitável para o nitrito de 0,5 mg/L de NO_2^- , o que corresponde a um limite máximo de 0,15 mg/L de N na forma de nitrito (N-NO_2^-).

Tabela 0-33 Parâmetros estatísticos do método estudado

Parâmetros estatísticos	Os valores calculados
Coeficiente de determinação (R^2)	0,99993
Desvio padrão ($S_{y/x}$)	0,0028
Limite de detecção (L.D)	0,0029 mg/L de nitrito em N
Limite de quantificação (L.Q)	0,0096 mg/L de nitrito em N

A concentração de nitrito e respectivos intervalos de confiança nas amostras analisadas encontram-se na Tabela 34.

Tabela 0-34 Resultados das concentrações e respectivos intervalos de confiança do nitrito

Amostra	Concentrações	
	[N-NO ₂] mg/L	[NO ₂] (mg/L)
A	nd	nd
B	nd	nd
C	nd	nd
*D	0,141	0,463 ± 0,003

nota: nd = não detetado e *D = concentrações na amostra diluída 2,5 vezes

De acordo com os resultados na tabela 33, verificou-se que não é possível calcular a concentração dos nitritos nas três amostras porque os seus valores estão abaixo do LD do método. Com base nos resultados na Tabela 34, verificou-se que as amostras A, B e C são livres de nitrito. No que se refere à amostra preparada no laboratório (D), esta apresentou uma absorvência superior à do padrão mais concentrado. A amostra foi, portanto, diluída 2,5 vezes, para que absorvência pudesse ficar no intervalo da reta. Assim, foi calculada a concentração do nitrito em N e nitrito que são 0,353 mg/L e 1,156 mg/L, respetivamente.

4.4 Nitrato

Método A - As absorvências dos padrões e das amostras foram lidas aos comprimentos de onda definidos pelo método: 220 nm e 275 nm. Para o **método B**, a seleção do comprimento de onda para a análise espectrofotométrica foi realizada traçando o espectro do padrão mais concentrado. O comprimento de onda correspondente ao máximo foi de 541 nm, tendo sido este, por isso, o valor selecionado para análise do íon nitrato. Os valores das absorvências dos padrões e das amostras estão apresentados nas tabelas seguintes;

Tabela 0-35 Dados da curva de calibração da análise do nitrato-N (método A)

[N-nitrato] (mg/L)	Absorvências		
	A _{220 nm}	2 x A _{275 nm}	A _{220 nm} – 2*275 nm
0,0000	0,000	0,000	0,000
0,0999	0,028	0,002	0,024
0,1990	0,058	0,002	0,054
0,3990	0,107	0,002	0,103
0,7990	0,208	0,002	0,204
0,9990	0,255	0,002	0,251

Tabela 0-36 Dados da curva de calibração e amostra da análise do nitrato (método B)

[N-nitrato] (mg/L)	Absorvência (A _{541 nm})
0,000	0,028
0,0499	0,143
0,0999	0,259
0,199	0,487
0,299	0,753
0,399	0,943
Amostra do controlo	0,258

Com os resultados apresentados nas Tabelas 35 e 36 obteve-se a curva de calibração para o método A: $A = 0,2521C_{N\text{-nitrato}} + 0,0011$; e a curva de calibração para o método B: $A = 2,3335C_{N\text{-nitrato}} + 0,0284$, como estão representadas nas Figuras 27 e 28 respetivamente.

Tabela 0-37 Valores da absorvência das amostras de nitrato (método A)

Amostra	Absorvência		
	A _{220 nm}	2 x A _{275nm}	A _{220 nm} – 2*A _{275 nm}
A (Água Luso engarrafada)	0,092	-0,005	0,097
B (Água Penacova engarrafada)	0,106	-0,002	0,108
C (Água torneira da cantina UA)	0,241	0,023	0,218
D (Água parque D. Infante Pedro de)	0,242	0,012	0,230

Com base nos resultados apresentados na Tabela 37, verificou-se que as absorvências de todas as amostras analisadas no comprimento de onda 275 nm multiplicadas por dois (A_{275 nm} x2), são inferiores a 10 % da leitura das absorvências no comprimento de onda 220 nm, o que significa que a quantidade de matérias orgânicas presentes é pequena. Sendo assim, o método pode ser utilizado para determinar o ião nitrato presente nas amostras da água testadas.

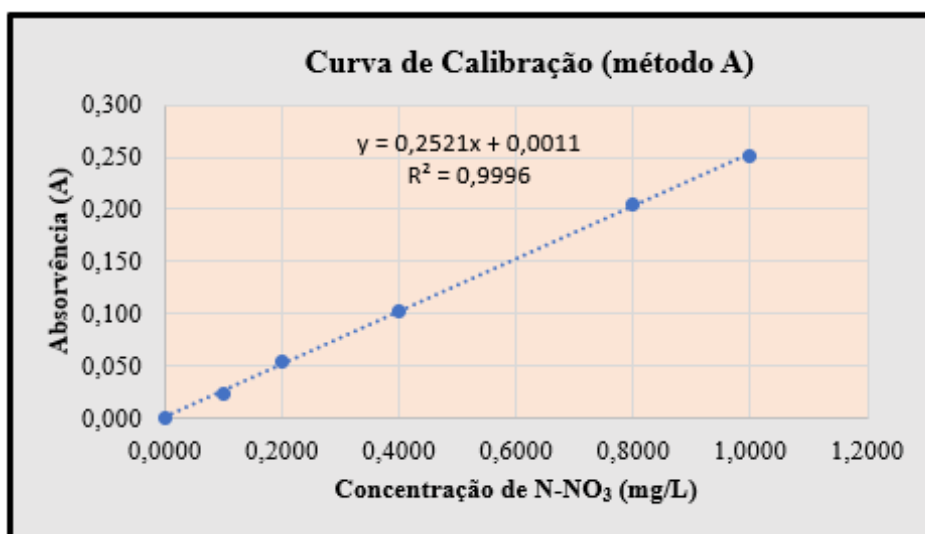


Figura 27 - Curva de calibração do N- nitrato (método A)

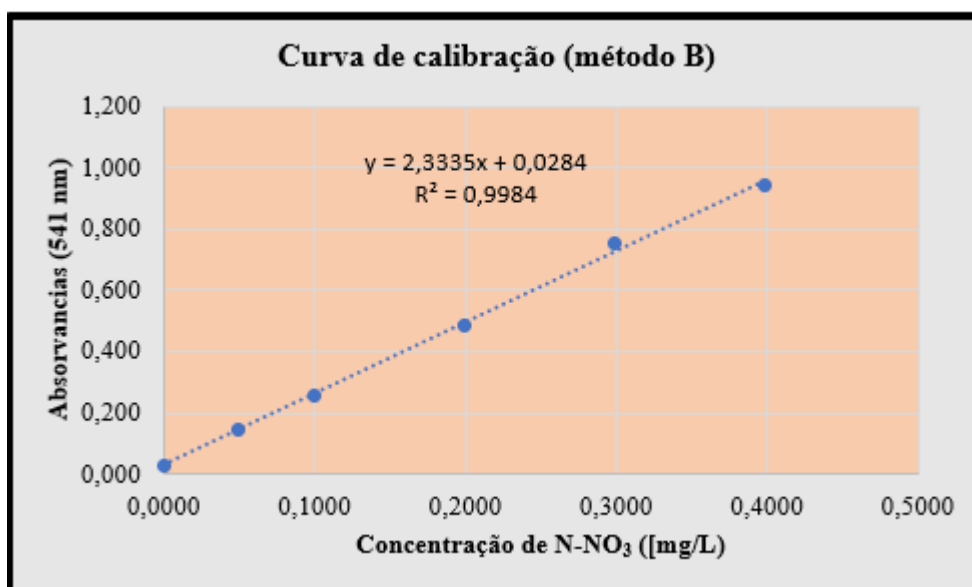


Figura 28 - Curva de calibração do N- nitrato (método B)

O valor do coeficiente de correlação (R) para o método A foi de 0,9998 e para o método B foi 0,9992 que são superiores ao valor mínimo aceitável de 0,995 ((*Guia RELACRE 13, 2000, p. 9*). A partir do desvio padrão residual ($S_{y/x}$) da reta de calibração calcularam-se os valores do limite de detecção (L.D) e limite de quantificação (L.Q), que se encontram também na Tabela 38. O valor de L.D calculado para o método A (0,029), e para o método B (0,021), são ambos inferiores a 10 % do valor paramétrico, o que corresponde a uma das características de desempenho do método a usar na análise do nitrato estabelecida pelo Decreto-Lei nº 5/2009. A legislação de Timor-Leste estabelece o valor máximo aceitável para o nitrato de 50 mg/L de NO₃⁻, o que corresponde a um limite máximo de 11,3 mg/L de N na forma de nitrato (N-NO₃⁻).

Tabela 0-38 Parâmetros estatísticos dos métodos estudados

Parâmetros estatística	Método A	Método B
Coeficiente de determinação (R^2)	0,9996	0,9984
Desvio padrão ($S_{y/x}$)	0,0022	0,016
Limite de detecção (mg/L de nitrato em N)	0,029	0,021
Limite de quantificação (mg/L de nitrato em N)	0,089	0,069

De acordo com os resultados na tabela 38, foi possível calcular a concentração de nitrato em todas as amostras, devido ao facto de estar acima do L.D e L.Q do método.

Os valores obtidos para as concentrações do nitrato em N, intervalos de confiança, erros relativos e os valores no rótulo das garrafas de água engarrafada (método A), encontram-se na Tabela 39. Os cálculos associados estão descritos no ANEXO CI (página 127).

Tabela 0-39 Resultados das concentrações, intervalo da confiança e recuperação do nitrato (método A)

Amostra	[NO ₃ ⁻] (mg/L)	Rótulo (referência)	Precisão (Sxo, mg/L)	Exatidão	
				Er absoluto (mg/L)	Er relativo (%)
A	1,65 ± 0,03	1,62 ± 0,06	0,010	0,03	1,9
B	1,87 ± 0,03	1,8 ± 0,2	0,010	0,07	3,9
C	3,81 ± 0,03	nt	0,011	-	-
D	4,02 ± 0,03	nt	0,011	-	-

Nota: nt = não tem valor de referência

De acordo com os resultados apresentados na tabela 39 para o método A, verificou-se que as concentrações do nitrato de todas as amostras testadas estão abaixo do valor máximo aceitável estabelecido pelo Decreto-Lei nº 5/2009 que é de 50 mg/L de nitrato, o que corresponde a um limite máximo de 11 mg/L de nitrato em N.

A concentração de nitrato, intervalo de confiança e erro relativo (Er) na amostra de controlo analisada encontra-se na Tabela 40 (método B).

Tabela 0-40 Resultados das concentrações, intervalo de confiança, precisão e exatidão do nitrato na amostra da água do controlo (método B)

Amostra	Concentrações de nitrato (mg/L)		Precisão (Sxo, mg/L)	Exatidão	
	[N-NO ₃ ⁻]	[NO ₃ ⁻]		Er absoluta (mg/L)	Er relativo (%)
controlo	0,099	0,438 ± 0,021	0,08	0,006	1

A análise do ião nitrato pelo método B foi feita apenas numa amostra de água do controlo, devido ao método que exige um procedimento complexo e insuficiente dos reagentes, sobretudo no caso do cádmio esponjoso húmido. A amostra foi preparada pela professora (coorientadora), fazendo uma adição de uma quantidade conhecida de nitrato a uma solução aquosa de substâncias húmicas, e a concentração real de nitrato na mesma foi revelada ao autor apenas no final da análise e era 0,100 mg/L de N-NO₃. O principal objetivo de estudo do método B, é o autor conhecer o funcionamento do método, caso encontre uma amostra de água com concentrações elevadas de matéria orgânica. A mesma amostra serviu para testar o método A, mas não deu certo, pois a amostra apresentava absorvências muito elevadas quer a 220 quer a 275 nm. Como se referiu anteriormente o método A só pode ser aplicado em amostras de águas naturais com baixas concentrações de materiais orgânicos.

Na análise do ião nitrato por ambos os métodos, calcularam-se os erros (absoluto e relativos), nas concentrações das amostras de forma a verificar o nível de exatidão do método utilizado. Em relação ao método A, o erro foi calculado apenas nas amostras da água engarrafada (Luso e Penacova), onde os valores apresentados nos rótulos foram considerados como o valor da referência. No método B, o valor de referência era conhecido. Todos os erros absolutos em ambos aos métodos deram inferiores a 10 % o que corresponde a uma das características de desempenho do método a usar na análise do nitrato estabelecida pelo Decreto-Lei nº 5/2009 que é de 5 mg/L.

Segundo a observação do autor e comparando os métodos durante a realização da análise do ião nitrato, observou-se que o método **A** apresenta, como característica, desempenho adequado para a determinação do nitrato numa amostra da água destinada ao consumo humano com baixa concentração da matéria orgânica. Para além disso, neste método utiliza-se um reagente único, é mais simples de executar e apresenta resultados rápidos. Por outro lado, o método **B** é adequado tanto para a análise de amostras de água com baixa concentração de matérias orgânicas como para as com concentrações elevadas. Mas este método não permite resultados rápidos porque envolve reações com várias etapas, e necessita, também, de muitos reagentes tóxicos. Tudo isto pode dificultar a execução do procedimento e originar mais erros por parte do analista.

4.5 Amónio

A seleção do comprimento de onda para a análise espectrofotométrica foi realizada traçando o espectro do padrão mais concentrado. O comprimento de onda correspondente ao máximo de absorvência foi de 635,5 nm, tendo sido este o valor selecionado para esta análise.

Após a realização do procedimento anterior, mediram-se as absorvências dos padrões e das amostras estando os respetivos valores apresentados nas tabelas 41 e 42, respetivamente.

Tabela 0-41 Dados da curva de calibração da análise do amónio-N

Concentrações dos padrões [mg/L]	Absorvência (A 635,5 nm)
0,000	0,013
0,008	0,021
0,032	0,047
0,081	0,098
0,161	0,173
0,314	0,337

Com os resultados apresentados na Tabela 41 obteve-se a curva de calibração $A = 1,0257C_{\text{amónia}} + 0,0129$ que se encontra representada na Figura 29.

Tabela 0-42 Valores da absorvência das amostras de amónio

Amostra	Absorvências (A _{635,5 nm})
A (água Luso)	0,018
B (água Penacova)	0,015
C (água torneira da cantina)	0,014
D (amostra preparada em laboratório)	0,314

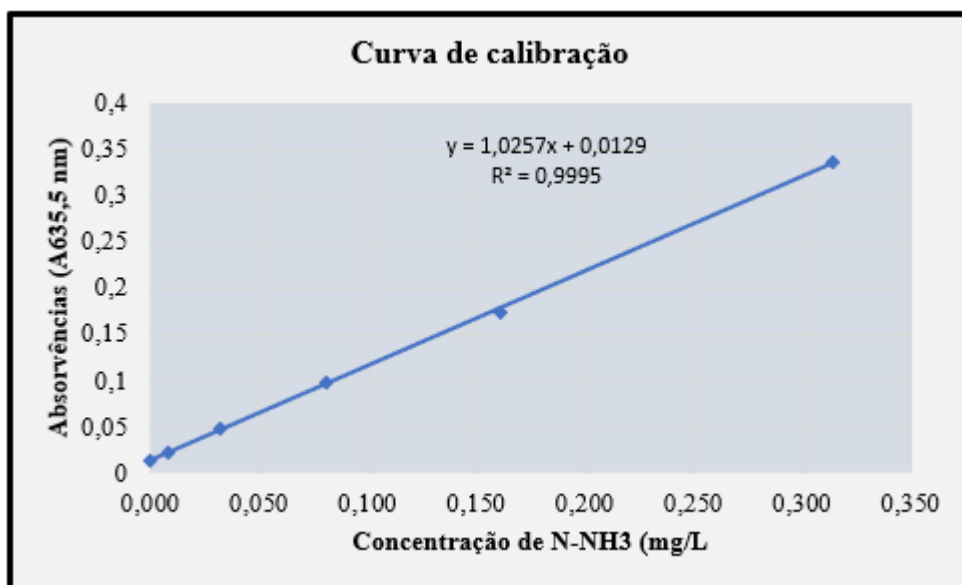


Figura 29 - Curva de calibração do amónio

O valor do coeficiente de correlação (R) foi de 0,9997 que é superior ao valor mínimo aceitável de 0,995 ((*Guia RELACRE 13, 2000, p. 9*). A partir do desvio padrão residual ($S_{y/x}$) da reta de calibração calcularam-se os valores do limite de deteção (L.D) e limite de quantificação (L.Q), que se encontram também na Tabela 43. O valor de L.D calculada (0,014) é inferior a 10 % do valor paramétrico que corresponde a uma das características de desempenho do método a usar na análise do amónio estabelecida na legislação, que é 0,5 mg/L de amónio, o que corresponde a um limite máximo de 0,38 mg/l de N na forma de amónio.

Tabela 0-43 Parâmetros estatísticos do método estudado

Parâmetros estatísticos	Os valores calculados
Coeficiente de determinação (R^2)	0,9998
Desvio padrão ($S_{y/x}$)	0,0042
Limite de deteção (mg/L de amónia em N)	0,014
Limite de quantificação ((mg/L de amónia em N)	0,042

As concentrações de amónio e respetivos intervalos de confiança nas amostras analisadas encontram-se na Tabela 44.

Tabela 0-44 Resultados das concentrações, e respectivos intervalos de confiança do amónio

Amostra	Concentrações		
	[N-NH ₃]	[NH ₃]	[NH ₄ ⁺]
A	nd	nd	nd
B	nd	nd	nd
C	nd	nd	nd
D	0,299	0,364	0,385 ± 0,015

Conforme os resultados apresentados nas Tabelas 43 e 44, verificou-se que não é possível calcular as concentrações do amónio nas três amostras A, B e C, por estarem abaixo dos LD e LQ do método, o que significa as amostras são livres de amónio. Pelo mesmo motivo só foi possível calcular a concentração do amónio em N e amónio na amostra preparada em laboratório (amostra D) que são 0,299 e 0,385 respetivamente.

4.6 Sólidos dissolvidos totais (SDT)

Após a realização do procedimento anterior, foram registadas as massas da porcelana antes de secagem e depois de secagem à temperatura a 180 °C, conforme apresentado na Tabela 45.

Tabela 0-45 Resultados dos sólidos dissolvidos totais numa amostra de água

Tipo de amostras	Volume da amostra	Massa	
		cápsula de porcelana (B)	Cápsula + resíduo seco (A)
A (água Carvalhelhos)	100 mL	62,7663 g	62,7842 g
B (água da Cantina)		62,7700 g	62,7770 g
C (água da torneira)		59,3342 g	59,3400 g

Tendo em conta os resultados apresentados na Tabela 45, foram calculadas as concentrações sólidos dissolvidos totais presentes na amostra, estando os resultados indicados na Tabela 46. Os cálculos associados estão descritos no ANEXO CII (página 127).

Tabela 0-46 Resultados da concentração, rótulo e erro dos sólidos dissolvidos nas amostras

Amostras	Sólidos dissolvidos totais (mg/L de CaCO ₃)		Exatidão	
	Calculado	Rótulo	Er absoluto (mg/L)	Er relativo (%)
A	179	180 ± 7	0,056	0,56
B	71	-	-	-
C	70	-	-	-

Nota: - = não foi calculado porque não têm valor das referências

Em relação o erro foi calculado apenas na amostra da água engarrafada Carvalhelhos (A), onde o valor apresentado no rótulo foi considerado como o valor da referência.

Com base nos resultados apresentados na tabela anterior, verificou-se que a concentração dos sólidos dissolvidos totais de todas as amostras testadas apresentou resultados que ficaram entre 70 mg/L e 179 mg/L. Uma vez que o valor máximo aceitável, recomendado pelo Organização Mundial de Saúde para Timor-Leste, não deve exceder 1000 mg/L, verificamos que os resultados estão dentro dos valores recomendados. O valor calculado para a amostra A está dentro do intervalo de confiança indicado no rótulo.

Para este parâmetro não existe critério definido no Decreto-Lei nº 5/2009, mas é um parâmetro indicador de qualidade da água, recomendado pelo Organização Mundial de Saúde para Timor- Leste.

4.7 Dureza

Após a realização do procedimento anterior, foram registadas as concentrações e os respetivos volumes médios da solução de EDTA necessários para as titulações, como podemos ver na Tabela 47.

Tabela 0-47 Concentrações e volumes da solução de EDTA gastos na titulação de uma amostra de 25,00 mL de água.

Amostra	Concentração (M) de EDTA usado na titulação de cada amostra	Volume médio (mL) da solução de EDTA gasto nas titulações
A (água Luso)	$2,004 \times 10^{-4}$	10,98
B (água Cruzeiro)	$1,002 \times 10^{-3}$	21,86
C (água desconhecida)	$2,004 \times 10^{-4}$	17,28
D (água torneira)	$1,002 \times 10^{-2}$	14,13

Segundo os resultados indicados na Tabela 47, a concentração da dureza da água, expressa em mg de CaCO_3 por litro, foi calculada através da estequiometria da reação química que ocorre durante a titulação, anexo CIII (página 128). Os resultados encontram-se na Tabela 48.

Tabela 0-48 resultados da concentração, intervalo de confiança, desvio padrão e erro da dureza da amostra de água

Amostras	Dureza (mg/L de CaCO_3)		Precisão (Sxo, mg/L)	Exatidão	
	Calculado	esperado		Er absoluto (mg/L)	Er relativo (%)
A	$8,81 \pm 0,32$	8,87	0,12	0,06	0,67
B	$87,69 \pm 0,50$	92,28	0,18	4,59	4,97
C	$13,86 \pm 0,05$	-	0,02	-	-
D	$566,68 \pm 1,52$	-	0,61	-	-

Em relação o erro foi calculado apenas nas amostras da água engarrafada (Luso e Cruzeiro), onde os valores apresentados nos rótulos foram considerados como o valor da referência.

Com base nos resultados apresentados, a classificação da dureza das amostras da água nas amostras A e C encontram-se dentro do intervalo 0 mg/L -75 mg/L, que é característica da água suave, na amostra B encontra-se dentro do intervalo 75 mg/L -150 mg/L, que caracteriza a água como moderadamente dura e apenas na amostra D foi detetado a dureza da água acima de 300 mg/L, o que caracteriza a água como muito dura.

Atendendo aos resultados apresentados na tabela 48, verificou-se que as concentrações calculadas das duas amostras da água engarrafada (Luso e Cruzeiro) apresentam valores ligeiramente mais baixos do que as esperadas, o que pode dever-se aos erros experimentais e à lavagem inadequada dos materiais de vidro (bureta, erlenmeyer. e pipetas). Os valores esperados foram calculados pelos somatórios das concentrações do ião magnésio e do cálcio dos rótulos.

Em relação a este parâmetro não foi fixado nenhum valor limite no Decreto-Lei nº 5/2009. Assim, os resultados apresentados nas amostras A, B e C estão dentro do valor máximo aceitável recomendado pela Organização Mundial de Saúde para Timor-Leste, que é 200 mg/L.

4.8 Alcalinidade

Após a realização do procedimento anterior, obtiveram-se os seguintes resultados: foram adicionadas 3 gotas de indicador fenolftaleína a todas as amostras e as soluções continuaram incolores o que significa que nas amostras testadas o pH estava abaixo de 8,3. Adicionaram-se em seguida 2-3 gotas de indicador verde bromo-cresol e titulou-se com solução de ácido clorídrico de concentração rigorosamente conhecida até viragem para cor amarela. Na Tabela 49, foram registados as concentrações e os respetivos volumes médios da solução padrão de HCl gastos nas titulações.

Tabela 0-49 49 Concentrações e volumes da solução de HCl gastos na titulação de uma amostra de 50 mL de água.

amostra	Concentração (M) de HCl usado na titulação de cada amostra	Volume médio (mL) da solução de HCl gasto nas titulações
A (água Luso)	$9,431 \times 10^{-4}$	13,12
B (água Cruzeiro)	$9,431 \times 10^{-3}$	10,17
C (água cantina da UA)	$4,7155 \times 10^{-3}$	13,10
D (água torneira)	$4,7155 \times 10^{-3}$	14,12

De acordo com resultados apresentados na Tabela 49, as concentrações de bicarbonato e alcalinidade expressam-se mg/L de HCO_3^- e CaCO_3 respetivamente, foi

calculada através da estequiometria da reação química que ocorre durante a titulação (Tabela 50). Os detalhes sobre os cálculos associados estão descritos no ANEXO CIV (página 129).

Tabela 0-50 Resultados das concentrações bicarbonatos, intervalo de confiança, valores indicados nos rótulos (água engarrafada), precisão e erro da alcalinidade

Amostras	[HCO ₃ ⁻] (mg/L)		Alcalinidade [CaCO ₃] (mg/L)	Precisão (Sxo, mg/L)	Exatidão	
	calculado	rótulos			Er abs (mg/L)	Er relativo (%)
A	15,10 ± 0,02	13 ± 3	24,78 ± 0,03	0,01	2,1	16,2
B	117,0 ± 0,3	115 ± 4	191,0 ± 0,5	0,12	2,0	1,7
C	75,4 ± 0,1	-	123,7 ± 0,1	0,03	-	-
D	81,3 ± 0,1	-	133,3 ± 0,1	0,03	-	-

De acordo com resultados, observou-se que a alcalinidade correspondente aos iões hidróxido e carbonato é de 0 mg/L, devido ao facto de a indicadora fenolftaleína não alterar a cor rosa, foi observada apenas a presença de bicarbonatos (HCO₃⁻) estando o pH dentro do intervalo 4,5-8,3.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 50, verificou-se que os valores da alcalinidade que correspondem do ião bicarbonato (HCO₃⁻) das duas amostras de água engarrafadas Luso (A) e Cruzeiro (B) apresentaram ligeiramente acima do que nos rótulos, o que pode ter sido influenciado pelos erros experimentais e pela lavagem inadequada das materiais (vidrarias como bureta, erlenmeyer. e pipetas). Mesmo assim, os resultados foram apresentados estão dentro nos intervalos confiança dos valores indicados nos rótulos.

Para este parâmetro não existe critério definido no Decreto-Lei nº 5/2009, mas é um fator indicador de qualidade da água, recomendado pelo Organização Mundial de Saúde para Timor- Leste, embora não possua valor máximo aceitável estabelecido.

4.9 pH

Na Tabela 51 apresentam-se os valores de pH das amostras e os valores indicados no rótulo das amostras de água engarrafadas

Tabela 0-51 Valores de pH determinados e os respetivos valores indicados no rótulo (amostra engarrafadas)

Amostra	Valores de pH	
	Determinados	Indicados no rótulo
A (água Luso)	6,68	$5,8 \pm 0,1$
B (água Penacova)	5,63	$5,7 \pm 0,2$
C (água da Cantina)	7,37	-
D (água da torneira)	7,53	-

Com base nos resultados apresentados, verificou-se que as amostras A, C e D estão dentro do intervalo dos valores aceitáveis pelo Decreto-Lei nº 5/2009, que são 6,5 – 8,5. Apenas na amostra engarrafada Penacova (B) foi apresentado o valor de pH inferior ao intervalo atribuído pela legislação. Entretanto, o valor da leitura na amostra da água B (Penacova), está dentro no intervalo confiança no valor do rótulo. Na amostra da água engarrafada Luso (A) o valor apresentado é ligeiramente superior ao intervalo confiança do rótulo, talvez devido ao facto de a amostra da água ter sido guardada no laboratório durante alguns dias. Em relação à água da torneira do laboratório do Departamento de Química, embora o pH esteja dentro do intervalo estabelecido na legislação, temos de verificar outros parâmetros relevantes para que seja considerada água potável.

4.10. Condutividade

O estudo deste parâmetro foi realizado no mesmo dia e com a mesma amostra da análise do pH. Após a realização do procedimento anterior, registram-se as condutividades das amostras e os respetivos valores apresentada na Tabela 52.

Tabela 0-52 Leitura da condutividade de amostras das águas

Amostra	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
A (água Luso)	58,2
B (água Penacova)	46,7
C (água da Cantina)	171,9
D (água da torneira)	200

De acordo com resultados apresentados verificou-se que o valor de condutividade de todas amostras testadas ficou entre 46,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, dentro do limite máximo aceitável que, segundo o Decreto-Lei nº 5/2009 para a condutividade é de 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Como explicado no capítulo anterior, a condutividade depende muito dos iões presentes e da temperatura da água: quanto mais iões presentes maior será o valor da condutividade.

A análise deste parâmetro é muito importante no controlo a qualidade da água destinada ao consumo humano, pois os seus resultados podem-nos fornecer informações relativamente a outros parâmetros tais como: total de sólidos dissolvidos.

4.11. Cor

Após a realização do procedimento referido na secção 3.4.11, obtiveram-se os seguintes resultados:

Método A (comparação visual), foi feito a partir da comparação visual da amostra com as soluções padrão de cor preparadas na secção 3.4.11.3 (Tabela 19). Verificou-se que a cor da amostra é parecida com as duas soluções padrão de 15,00 mg/L e 20,00 mg/L de Pt (na escala de Pt-Co). De seguida, foi preparada uma série de soluções padrão com um intervalo de concentração de 15,00 mg/L – 20,00 mg/L de Pt (Tabela 53).

Tabela 0-53 Cálculo dos volumes para os padrões intermediários de cor (método A)

Volume de solução padrão para diluir a 100,0 mL	Unidade de cor (mg/L de Pt (escala Pt-Co))
3,00	15,00
3,20	16,00
3,40	17,00
3,60	18,00
3,80	19,00
4,00	20,00

Depois de preparar as soluções padrão intermediárias indicadas na Tabela 53, a comparação de visualização foi feita por três pessoas (os dois orientadores e o autor do trabalho), que correspondem às réplicas. A concentração de cor da amostra, expressa em mg/L de Pt (na escala de Pt-Co), foi registada de acordo com a concentração do padrão que se encontra bem próxima ou igual à cor da amostra, tal como estão apresentadas na Tabela 60, juntando os resultados por método B e C.

Método B - Verificou-se que o comprimento de onda 410 nm , dos dois comprimentos de onda onde se cruzam os espectros da amostra e solução padrão com a mesma cor, é aquele que apresenta a maior absorvência (**Figura 30**), tendo sido este o valor selecionado para a análise.

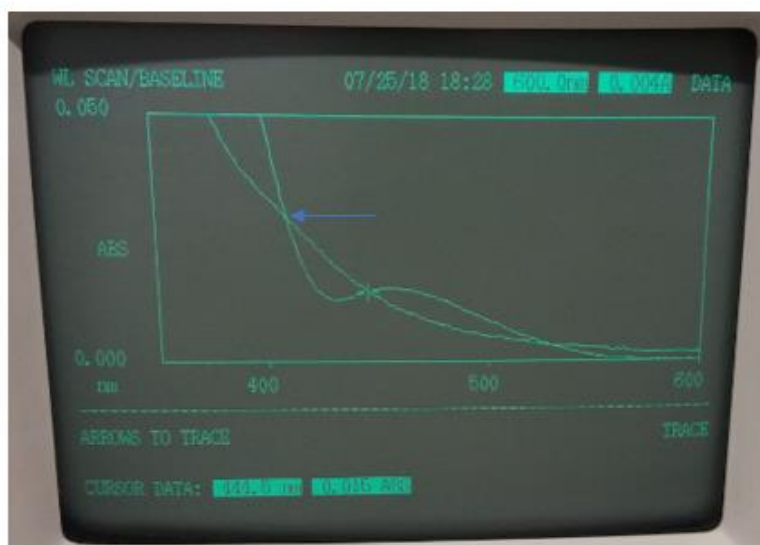


Figura 30 - Comprimento de onda selecionado para determinar a cor (tirada pelo Autor)

Com base no comprimento de onda selecionado, foram medidas as absorvências dos padrões e das amostras estando os respectivos valores apresentados nas Tabelas 54 e 55, respectivamente.

Tabela 0-54 Dados da curva de calibração da análise de cor (método B)

Concentrações de padrão de cor [mg/L de Pt]	Absorvência
0,00	0,000
5,00	0,017
10,00	0,034
15,00	0,052
20,00	0,070
25,00	0,088
30,00	0,105

Com os resultados apresentados na Tabela 54 obteve-se a curva de calibração $A = 0,0035C_{\text{cor}} - 0,0005$, que se encontra representada na Figura 31.

Tabela 0-55 Valores da absorvência das amostras de cor (método B)

Dias diferentes	Absorvências (A 410 nm)
1º dia	0,066
	0,068
	0,068
2º dia	0,062
	0,062
	0,062
3º dia	0,067
	0,069
	0,069

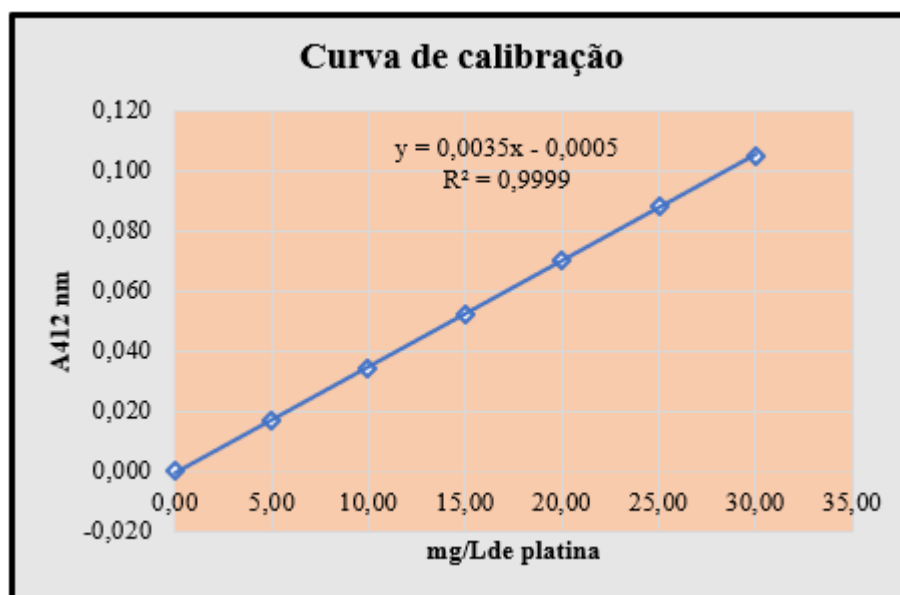


Figura 31 - Curva de calibração da cor para o método B

Método C – Após a realização do procedimento anterior, foram medidas as transmitâncias de cada um dos três conjuntos de vários comprimentos de onda. A seguir, os coeficientes triestimulares (X, Y e Z) foram calculados com base na soma dos valores de transmitâncias obtidos e depois multiplicando os somatórios aos seus fatores, como podemos ver na Tabela 56, que representa uma das réplicas.

Tabela 0-56 Leitura das transmitâncias e os cálculos dos coeficientes triestimulares

Nú.Ord	Transmitâncias (T %)		
	X	Y	Z
1	90,48	95,70	87,62
2	93,56	97,10	89,48
3	98,03	97,61	90,47
4	98,48	97,94	91,25
5	98,61	98,21	91,93
6	98,88	98,48	92,57
7	98,98	98,54	93,16
8	99,00	98,80	93,80
9	99,03	98,97	94,51
10	99,32	99,06	95,63
Somatórios	974,37	980,41	920,42
Fatores	0,09806	0,10000	0,11814
Triestimulares (X, Y e Z)	95,546	98,041	108,7387

De seguida, foram calculados os índices amarelos, segundo a equação explicada na parte 2.11. Os resultados relativos aos índices amarelos (YID1925) para a amostra e os padrões estão apresentados nas Tabelas 57 e 58 respetivamente.

Tabela 0-57 Resultados cálculos dos índices amarelos dos padrões (método C)

Concentrações de padrão da cor [mg/L de Pt]	YID1925
0,00	0,000
5,00	1,969
10,00	4,097
15,00	6,307
20,00	8,534
25,00	10,342
30,00	12,341

Com os resultados apresentados nas Tabelas 57 obteve-se a curva de calibração $A = 0,04158C_{\text{cor}} - 0,0092$, que se encontra representada na Figura 32.

Tabela 0-58 Resultados cálculos dos índices amarelos da amostra (método C)

Dias diferentes	YID1925
1º dia	7,177
	6,737
	6,799
2º dia	6,471
	6,506
	6,574
3º dia	7,116
	7,193
	7,131

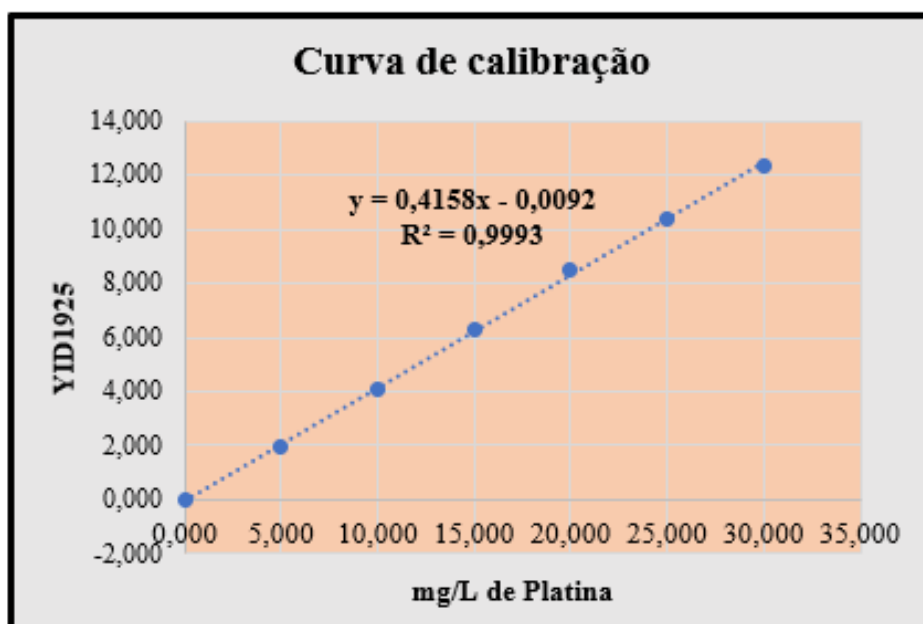


Figura 32 - Curva de calibração da cor para o método C

O valor do coeficiente de correlação (R) para o método B foi de 0,9999 e para o método C foi 0,9993 que são superiores ao valor mínimo aceitável de 0,995 (*Guia RELACRE 13, 2000, p. 9*). A partir do desvio padrão residual ($S_{y/x}$) da reta de calibração calcularam-se os valores do limite de detecção (L.D) e limite de quantificação (L.Q), que se encontram também na Tabela 60. Em relação a este parâmetron, o Decreto-Lei nº 5/2009, não fixa as características de desempenho do método a usar na avaliação da cor.

Tabela 0-59 Parâmetros estatísticos dos métodos estudados de cor

Parâmetros estatísticos (mg/L)	Método B	Método C
Limite de detecção (L.D)	0,446	0,036
Limite de quantificação (L.Q)	1,486	0,121

De acordo com os resultados na Tabela 55 e 58, foi possível calcular a cor, expressa em mg/L de Pt na amostra da água em dias diferentes com três réplicas, devido os seus valores estarem acima dos LD e LQ do método.

Os resultados de cálculo das concentrações da cor na amostra para os três métodos, em três dias diferentes com três réplicas, encontram-se na Tabela 60.

Tabela 0-60 Resultados das concentrações (mg/L de Pt) obtidas pelos três métodos e 3 dias de repetição

Dias	Métodos		
	Método A	Método B	Método C
1º dia	17	18	17
	16	19	16
	16	19	16
2º dia	16	18	16
	16	18	16
	15	18	16
3º dia	18	19	17
	15	20	17
	15	20	17
Média	16,00	18,78	16,44

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 60, podemos observar que a amostra da água do lago testada pelos três métodos em dias diferentes com três réplicas, apresentaram diferenças ligeiras. Embora esta não seja uma amostra de água potável, para efeitos de comparação verifica-se que todos os valores testados estão dentro dos valores máximos aceitáveis pelo Decreto-Lei nº 5/2009 é de 20 mg/L de Pt-Co (ou seja 20 mg/L de Pt na escala de Pt-Co).

Em seguida, para comparar os resultados obtidos pelos métodos procedeu-se a uma Análise de Variância (ANOVA), tendo os cálculos sido executados através do programa EXCEL com ferramenta “fator duplo com repetição”. Na Tabela 61 estão apresentados os resultados da ANOVA para análise da amostra da água do lago.

Tabela 0-61 Resultados de ANOVA dos dados experimentais de cor

ANOVA						
<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor P</i>	<i>F crítico</i>
Dias	4,518519	2	2,259259	4,357143	0,028626	3,554557
Métodos	40,07407	2	20,03704	38,64286	3,06E-07	3,554557
Interações	1,925926	4	0,481481	0,928571	0,469339	2,927744
Dentro	9,333333	18	0,518519			
Total	55,85185	26				

Como base nos resultados da tabela ANOVA apresentados na Tabela 61, verifica-se que para diferentes amostras (dias diferentes) o F calculado é 4,36, ligeiramente superior ao valor F crítico ($F_{cal} 4,36 > F_{tab} 3,55$), o que indica que as amostras não são homogêneas ou que pelo menos uma das médias dos dias é diferente dos outros dias. Relativamente à comparação dos métodos (colunas), verifica-se que o F calculado é muito superior ao F crítico ($F_{cal} 38,64 > F_{tab} 3,55$), o que significa que dos resultados obtidos pelos três métodos pelo menos um dos métodos conduz a resultados significativamente diferente dos outros métodos.

Para avaliar qual é o método que apresenta uma diferença significativa, será utilizado o teste da diferença menos significativa ou “Least Significance Difference” (LSD) de Fischer. A LSD foi calculada com base na diferença entre pares de médias e o erro quadrático médio

Tabela 0-62 Resultados de teste LSD de Fischer.

Método	A		C		B
Média	16,00		16,44		18,78
Δ média		0,44		2,34	
	0,44 < 1,62			2,34 > 1,62	

Segundo os resultados apresentados na Tabela 62, verificamos que a diferença das médias dos métodos A e C, foi inferior ao valor LSD crítico ($0,44 < 1,62$), enquanto a diferença das médias entre os métodos C e B, foi superior ao valor LSD crítico ($2,34 > 1,62$). Por isso, concluímos que o método B conduz a resultados significativamente diferentes dos outros dois métodos.

Em relação às vantagens, o método C apresentou uma grande vantagem, pois não necessita de reagentes apenas só a amostra e a resposta é rápida, enquanto o método A, embora seja mais fácil de executar, apresenta custo elevado com os reagentes e também há possibilidade de cometer erros nas leituras por parte dos analistas.

No final, resumimos que ambos os métodos A e C são adequados, em termos de precisão, para análise, no futuro, da cor em águas destinadas ao consumo humano em Timor-Leste.

5º Capítulo Conclusão

Água é um recurso natural muito importante para a vida dos seres vivos, sobretudo para seres humanos. Muitas vezes águas que se encontram na terra não estão em boas condições para beber, pois estão contaminadas por várias substâncias químicas e microrganismo, e isso faz diminuir a qualidade da água; por fim pode resultar num grande problema para a saúde das pessoas. Uma água é considerada potável, quando é controlada ou monitorizada regularmente por pessoal qualificado usando os recursos apropriados com o objetivo de cumprir os requisitos estabelecidos pela instituição competente.

Como foi referido na introdução, Timor-Leste é um país novo, e o governo existente tem muitas dificuldades para ter uma água potável destinada ao consumo humano, segundo os requisitos estabelecidos pelo Decreto-Lei nº 5/2009 e os requisitos atribuídos pela Organização Mundial de Saúde para Timor-Leste. Um dos grandes problemas é não existirem condições mínimas para proceder à correta análise da água em todo o território de Timor-Leste. Por isso, o autor gostaria de estudar e buscar os métodos mais adequados para a análise da água de acordo com os parâmetros fixados no Decreto Lei nº 5/2009 e os parâmetros oferecido pelo Organização Mundial de Saúde para Timor-Leste. Devido à falta de tempo e de equipamentos, o estudo apenas foi concentrado nos parâmetros físico-químico que são mais representativos para o controlo da qualidade da água destinada ao consumo humano.

Neste trabalho foram estudados onze parâmetros químicos-físicos, compostos por oito parâmetros fixados no Decreto-Lei nº 5/2009 tais como Alumínio, Ferro, Nitrato Nitrito, Amónio, pH, Condutividade e a Cor; e também mais três parâmetros, tais como total sólidos dissolvidos, Dureza e Alcalinidade que foram distribuídas pela organização Mundial de Saúde para o Timor-Leste e que são considerados muito importantes na caracterização da qualidade da água em Timor-Leste.

Existem vários métodos de análise que foram aplicados para cada um dos parâmetros nomeadamente: o método volumétrico (titulométrico) para analisar a dureza e alcalinidade; o método gravimétrico para analisar o sólidos total dissolvidos; o método potenciométrico com eletrodo de vidro para analisar o pH; o método condutimétrico para analisar a condutividade; outros parâmetros como Al, Fe, NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+ foram avaliados por

Espectrofotométrico de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis); e apenas a cor foi avaliado por métodos comparação visual e espectrofotométrico.

As amostras destinadas para o estudo deste trabalho foram recolhidas na região de Aveiro, incluindo: água comercial engarrafada de 5L, água da torneira da cantina da Universidade de Aveiro, água da torneira do departamento de química, água do lago do parque Infante D. Pedro, e amostra preparadas no laboratório. As amostras da água foram recolhidas em recipientes de vidro ou garrafas de plástico; foram identificadas e armazenadas no laboratório para analisar os parâmetros estudados. A realização de análise do laboratório durou cerca de 6 meses, desde o início do dia 10 de abril até à primeira semana do mês de setembro de 2018, no laboratório química analítica no Departamento de Química na Universidade de Aveiro.

De acordo com os resultados apresentados comparado valores os paramétricos estabelecidos pelas legislações encontram-se as seguintes; todas as amostras de águas comerciais engarrafadas encontram-se dentro do valor mínimo aceitável pela legislação, apenas o nitrito e o amónio não foram detetados, pois estão abaixo do LD e LQ do método, e os seus valores calculados para alguns parâmetros comparando com o valor indicado no rotulo da água engarrafada, confirmou-se que não há diferenças significativas. Em relação à amostra da água da torneira do Departamento de Química na UA, para o parâmetro sólidos dissolvidos totais apresentou o valor acima do valor recomendado pelo OMS para Timor-Leste e o alumínio não foi detetada. Em relação à amostra da água desconhecida (preparada em laboratório) apresentou os valores acima do VMA estabelecidos pela legislação. Relativamente às outras amostras conclui-se que se encontram dentro dos padrões estabelecidos pelo Decreto-Lei nº 5/2009 e atribuição pela Organização Mundial de Saúde para Timor-Leste.

O Autor do estudo deste trabalho pretende, para além da análise da concentração dos parâmetros, estudar os cálculos estatísticos para alguns parâmetros nomeadamente: desvio padrão, limite deteção (L.D), limite quantificação (L.Q), erro relativo (%) e Análise de Variância (ANOVA). Os métodos a determinar a cor foi avaliada pela ANOVA através do teste F. O objetivo da ANOVA foi estudar o tratamento dos dados, para testar o desempenho dos métodos.

Referências

- Almeida, C. M. R., Santos, F., Ferreira, A. C. F., Lourinha, I., Basto, M. C. P., & Mucha, A. P. - *Can veterinary antibiotics affect constructed wetlands performance during treatment of livestock wastewater ?*. *Ecological Engineering*, 102, 583–588, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.02.035>
- Brin, L. D., Rich, J. J., & Giblin, A. E. - *Effects of experimental warming and carbon addition on nitrate reduction and respiration in coastal sediments*. *Biogeochemistry*, 125(1), 81–95 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10533-015-0113-4>
- Censo, (2015). Direção Geral de Estatística de Timor-Leste. Disponível em: <http://www.statistics.gov.tl/pt/category/publications/census-publications/2015-census-publications/>. [Consultado 15 janeiro. 2018].
- Cleto, C. I. T. P - *O Alumínio na Água de Consumo humano*. Covilhã: Universidade de Beira Interior, 2008. Dissertação de Mestrado em Química industrial.
- Charana, A. P. M - *Análise de Metais em Águas de Consumo Humano: Comparação de Métodos*. Aveiro: Departamento de Química - Universidade de Aveiro, 2008. Dissertação de Mestrado.
- Crowther, J and Evans, J – *Estimating color in Hazen units by spectrophotometry*. American water works Association, 1981.
- Cluster da água. Mapa de Timor-Leste com seus 13 município. Disponível em: <http://www.ppa.pt/wp-content/uploads/2016/10/TL-final.pdf>>. [Consultado em setembro 2017]
- Decreto lei nº 4/2004. *O Regime de Distribuição de Água para Consumo Humano*. República Democrática de Timor-Leste.
- Diploma Ministerial 23/MOP/2013. *Estrutura Orgânico-Funcional da Direcção-Geral de Água e Saneamento do Ministério das Obras Públicas*. República Democrática de Timor-Leste.
- Diretiva 98/83/CE, de 3 de novembro de 1998, Jornal Oficial das Comunidades Europeias. Diagrama de tricromático. Disponível em: <https://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/002/apha.method.2120.1992.html>>. [consultado em 10 de setembro 2018].
- EPA - *Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories*. Washington, DC:

- U.S. Environmental Protection Agency, 2012.
- EPA – *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 1979.
- EURACHEM – *The Fitness for Purpose of Analytical Method*. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 1998. Disponível em: <<https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/valid.pdf>>
- Ellis, J - *Calibration and Linear Regression Analysis: A Self-Guided Tutorial*. Department of Chemistry - University of Toronto. Disponível em: <<http://www.chem.utoronto.ca/coursenotes/analsci/LinRegr2a.pdf>>. [Consulta 09 de outubro. 2017].
- Estudo do pH*. Esquema de um eletrodo de vidro para medir o pH. Disponível em: <<https://www.ebah.com.br/content/ABAAABs1EAI/estudo-ph?part=3>>. [Consultado em 15 de dezembro 2017].
- Guia RELACRE 13 - Validação de métodos internos de ensaio em análise química*. Lisboa, 2000. Disponível em: <<http://www.relacre.pt/assets/relacreassets/files/commissionsandpublications/Guia%20RELACRE%2013.pdf>>
- Gonçalves, M.L.S.S - *Métodos Instrumentais para Análise de soluções*. 4ª edição. Lisboa: Fundação Caloust Gulbenkian, 2001.
- Greenberg, A. E., Eaton, D. A., Cleceri, L. S - *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20th ed. Washington: American Public Health Association, 1999.
- Heibati, M., et al - *Assessment of drinking water quality at the tap using fluorescence spectroscopy*. Water Research. Vol.125. (2017),.
- Hongve, D. A. G., & Akesson, G - *Spectrophotometric Determination of Water Colour in Hazen Units*, 1996.
- Hunterlab, A., et al - *Yellowess Indices*, 2008. 8 (15), 5-6). Disponível em: <file:///C:/Users/Amari/Downloads/an11_96ar.pdf>. [Acesso em setembro, 2018]
- Hunter - *How do you validate a APHA/Pt-Co/Hazen 500 liquid color standard*. Publicado por Gordan, 2015. Disponível em: <<https://measuretruecolor.hunterlab.com/tag/ptco>>. [Acesso em setembro, 2018].

- Hunter, R. S., & Road, S. H. - *Conversion of Visual to Instrumental Measurement of Yellowness*, 1981, 608–612. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F02672375.pdf>. [Acesso em outubro, 2018].
- How to Calculate the Least Significant Difference (LSD)*. Disponível em: <http://www.statisticshowto.com/how-to-calculate-the-least-significant-difference-lsd/>). [Consultando em setembro de 2018]
- Jornal da República, Serie I-Nº 25-29 de junho de 2016 (Decreto-Lei nº 26/2016. República Democrática de Timor-Leste.
- Jornal da República, Serie I-Nº 2-5 de janeiro de 2009 (Decreto-Lei nº 5/2009. República Democrática de Timor-Leste.
- Jones, M. N – *Nitrate Reduction by Shaking with Cadmio*. Alternative to Cadmium Columns, 1984.
- Lane, D. M.-*Analysis of Variance*, nd. Disponível em: http://onlinestatbook.com/2/analysis_of_variance/anova.pdf>. [Acesso em setembro, 2018]
- Martin, T. D., Brockhoff, C. A., Creed, J. T., & Long, S. E.- *Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes By Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*. U.S. Environmental Protection Agency, 1994, p. 1–58.
- Matilainen, A., Vepsäläinen, M., & Sillanpää, M.- *Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment*. Advances in Colloid and Interface Science: Vol 159. 2010, p 189-197.
- Ministério da saúde - *Water Quality Study- a report*. Governo de Timor-Leste, 2010. Disponível em: http://apps.searo.who.int/PDS_DOCS/B4636.pdf
- Michael, H. - *Drinking-Water Quality Assessment and Treatment in East Timor*. Timor-leste: Environmental Engineering -University of Western Australia, 2006. Dissertação de Mestrado.
- Myers, R. H., et al - *Probability & Statistics for Engineers & Scientists Probability & Statistics for Engineers & Scientists*. Copiado, pelo Pearson Prentice Hall, 2007. Disponível em: <https://www.csie.ntu.edu.tw/~sdlin/download/Probability%20&%20Statistics.pdf>>.

- Nery, S. V., McCarthy, J. S., Traub, R., Andrews, R. M., Black, J., Gray, D., Clements, A. A cluster - *Randomised controlled trial integrating a community-based water, sanitation and hygiene programme, with mass distribution of albendazole to reduce intestinal parasites in Timor-Leste: The WASH for WORMS research protocol*. BMJ Open, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1136/bmjopen-2015-009293>>.
- O cluster da Água em Timor-Leste*. Dili: Relatório elaborado por Parceria Portuguesa para a Água, 2017. Disponível em: <http://interlusofona.info/wp-content/uploads/2017/09/Timor-Leste_PPA.pdf>
- Patton, C. J., & Kryskalla, J. R - *Colorimetric Determination of Nitrate Plus Nitrite in Water by Enzymatic Reduction, Automated Discrete Analyzer Methods*. U.S. Geological Survey Office of Water Quality, National Water Quality Laboratory, 2011. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/tm/05b08/contents/TM5-B8.pdf>>.
- Project for the Development of Water Supply Service in Dili*. Timor-Leste: External Evaluator, 2012. Disponível em: https://www2.jica.go.jp/en/evaluation/pdf/2011_0400800_4.pdf. [Consulta 10 outubro. 2017].
- Ravindhranath, M. S. and K- *Removal of Nitrates From Polluted Waters Using Bio-Adsorbents*. *Int. J. LifeSc. Bt & Pharm. Res*, 2012. Disponível em: <<http://www.ijlbpr.com/uploadfile/2015/0413/20150413051514306.pdf>>.
- Schullery, S. E., Yamauchi, M., & Nord, R. S. - *Analysis of Aluminum (Iii) In Water*. [Consult.20 novembro. 2017]. Disponível em; https://www.emich.edu/chemistry/genchemlab/documents/3-aluminum_analysis.pdf
- Solarzano, L - *Ammonium (NH₄⁺) protocol*. Chemical Education Resources, 1969. Disponível em; <<http://www.agroecologylab.com/uploads/2/7/2/8/27281831/ammonium-solorzano.pdf>>. [Consulta 15 novembro. 2017].
- Sawyer, C. N., McCarty, P. L., & Parkin, G. F - *Chemistry for Environmental Engineering and Science*. 15th ed. New York: McGraw-Hill Companies, 2004.
- Salinity measurements and definitions throughout history*. Esquema de um condutivímetro. Disponível em: <http://marinespecies.org/introduced/wiki/Salinity_sensors>. [Consultado em 08 de dezembro de 2017]
- Water Supply and Sanitation in Timor-Leste*. Relatório conjunto de várias agências de

governamentais e organizações de Timor-Leste, 2014. [Consult.29 janeiro. 2018].
Disponível: http://www.apca.pt/xFiles/scContentDeployer_pt/docs/Doc3373.pdf
OMS (Organização Mundial de Saúde/World Health Organization) - *Guidelines for Drinking-Water Quality*, 4ª edição. Geneva: WHO, 2011. Disponível em:
<https://www.unicef.org/cholera/Chapter_4_prevention/01_WHO_Guidelines_for_drinking_water_quality.pdf>.

ANEXOS

ANEXO A: Metodologia na preparação das soluções

I. Análise do Alumínio

1. Solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,02 M

Foram medidos 0,11 mL de H₂SO₄ concentrado ($\geq 95\%$, $\rho = 1,83 \text{ g/mL}$), com uma pipeta graduada de 1 mL, transferidos para um balão volumétrico de 100,0 mL, e fez-se o volume final com água destilada até a marca. Inicialmente, calculou-se a concentração H₂SO₄ concentrada, a partir dos dados do rótulo;

$$M_{H_2SO_4} = 98,08 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{98,08 \text{ g}} \times \frac{1}{100 \text{ g}} \times \frac{1,83 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 17,7 \sim 18 \text{ M}$$

Em seguida, calcular o volume necessário para preparar 100 mL de solução 0,02 M

$$V_{H_2SO_4 \text{ concentrada}} (V_1) = \frac{M_2 \times V_2}{M_1} = \frac{0,02 \text{ M} \times 100 \text{ mL}}{18 \text{ M}} = 0,1100 \text{ mL}$$

2. Solução de ácido ascórbico (C₆H₈O₆) $6,23 \times 10^{-3} \text{ M}$

Foram dissolvidos 0,11 g de ácido ascórbico em água destilada e diluído para 100 mL num balão volumétrico. (Nota :preparado diariamente). Cálculo da concentração do ácido ascórbico:

$$[\text{ácido ascórbico}] = 0,11 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{176,12 \text{ g}} \times \frac{1}{100 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 6,2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

3. Solução de ácido acético (CH₃COOH) 1 M

A concentração da solução ácido acético foi calculada a partir dos dados do rótulo: densidade (d) é de 1,051 g/mL e concentração é de 99,7%.

$$M_{CH_3COOH} = 99,7 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{60,05 \text{ g}} \times \frac{1}{100 \text{ g}} \times \frac{1,051 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 17,45 \sim 17 \text{ M}$$

Em seguida, calculou-se o volume necessário para preparar 100 mL de solução 1 M

$$V1 = \frac{M2 \times V2}{M1} = \frac{1 \text{ M} \times 100 \text{ ml}}{17 \text{ M}} = 5,73 \text{ ml}$$

4. Solução tampão (acetato-ácido acético) (pH=6,1)

Foram dissolvidos 34,02 g de acetato de sódio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) em água destilada, adicionados 10,00 mL de ácido acético (CH_3COOH) 1M preparado anteriormente e fez-se o volume até 250,0 mL com água destilada. Cálculo do pH da solução tampão:

$$M_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 34,02 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{136,02 \text{ g}} \times \frac{1}{250,0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 1,00 \text{ M}$$

$$M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{10,00 \text{ mL} \times 1,0 \text{ M}}{250,0 \text{ mL}} = 0,04 \text{ M}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{Log} \frac{1,00 \text{ M}}{0,04 \text{ M}} = 4,75 + 1,39 = 6,1$$

5. Solução de eriocromo de cianina R ($\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}$) $1,12 \times 10^{-2} \text{ M}$

Inicialmente preparou-se a solução mãe ou reagente de cor mais concentrada: foram dissolvidos 300 mg de reagente eriocromo de cianina R em água até perfazer 50 mL. Ajustou-se o pH a 2,9 mediante adição gota a gota até cerca de 2 ou 3 mL de ácido acético 1:1 (50% de água destilada : 50% de ácido acético concentrado). Em seguida, diluiu-se com água destilada até 100,0 mL. Em seguida, pipetaram-se 20,00 mL da solução de eriocromo de cianina R preparada anteriormente (solução concentrada) para um balão volumétrico de 200,0 mL e fez-se com água destilada até à marca.

Nota: A solução mais concentrada é estável durante 1 ano enquanto a solução para o trabalho é estável durante 6 meses.

6. Solução padrão de alumínio 5,00 mg/L

A descrição do modo de preparação desta solução, está na secção 3.4.2.1. Cálculo da concentração da solução padrão de alumínio em mg/L:

massa ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) foi pesada de 1,7585 g

$$\text{Alumínio (g)} = 1,7585 \text{ g sal Al} \times \frac{1 \text{ mol sal Al}}{474,39 \text{ g}} \times \frac{26,98 \text{ g}}{1 \text{ mol Al}} = 0,1000 \text{ g de alumínio}$$

$$\text{mg/L de Al} = 0,1000 \text{ g Al} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times \frac{1}{200 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} = 500,06 \text{ mg/L de Al}$$

Em seguida, calcular a concentração intermediário do alumínio;

$$\text{mg/L de Al} = \frac{M_1 \times V_1}{V_2} = \frac{500,06 \text{ mg/L} \times 2,00 \text{ ml}}{200 \text{ mL}} = 5,00 \text{ mg/L}$$

II. Análise do Ferro

1. solução de cloreto de hidroxilamónio ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 1,44 M

Foram dissolvidos 10,0141 g de ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) em água destilada até 100 mL (nota: a solução é estável durante alguns meses).

2. Solução tampão de acetato de amónio ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$)

Foram dissolvidos 62,5 g de acetato de amónio em 37,5 mL de água destilada e adicionaram-se 175 mL de ácido acético concentrado (glacial).

3. Solução de ortofenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), $5,6 \times 10^{-3}$ M

Foram dissolvidos 0,2012 g de ortofenantrolina em 200 mL de água destilada, adicionaram-se 4 gotas de HCl concentrado à água. Nota: 1,00 mL de fenantrolina tem capacidade de complexar 100 µg de Fe. A solução de ortofenantrolina permanece estável durante alguns meses.

4. Solução padrão mãe de ferro 204,44 mg/L

A descrição do modo de preparação desta solução, está na secção 3.4.2.2. Cálculo da concentração da solução padrão de ferro em mg/L:

massa sal de ferro (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂) foi pesada = 0,7178 g

$$\text{Ferro (g)} = 0,7158 \text{ g de sal Fe} \times \frac{1 \text{ mol sal Fe}}{391,14 \text{ g}} \times \frac{55,845 \text{ g}}{1 \text{ mol Fe}} = 0,1022 \text{ g de ferro}$$

$$\text{mg/L de Fe} = 0,1022 \text{ g Fe} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times \frac{1}{500,0 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} = 204,44 \text{ mg/L de Fe}$$

Em seguida, calculou-se a solução intermediário de ferro

5. Solução de permanganato de potássio (KMnO₄) 0,1 M

Dissolveram-se 1,5821 g de KMnO₄ em água destilada e diluiu-se para 100 mL. O cálculo da concentração do KMnO₄:

$$M_{\text{KMnO}_4} = 1,5821 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{158,34 \text{ g}} \times \frac{1}{100 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} = 0,0999 \sim 0,1 \text{ M}$$

III. Análise de nitrito (NO₂⁻)

1. Água destilada livre de nitrito,

Foi usada água destilada produzida no próprio laboratório.

2. Reagente de Cor

Adicionaram-se 50 mL de ácido fosfórico (H₃PO₄ 85%) e 5,0054 g de sulfanilamida (C₆H₈N₂O₂S) a 400 mL de água destilada, e agitou-se bem até dissolver a sulfanilamida. Foi-se juntando 0,5060 g de cloreto de N (1-naftil)-etilenodiamina (C₁₂H₁₆N₂), agitando bem até dissolver. Colocou-se num balão volumétrico de 500 mL perfiz-se o volume com água destilada e transferiu-se essa solução para um frasco escuro de 1L. Nota: a solução é estável durante 1 mês.

3. Solução de oxalato de sódio (Na₂C₂O₄) 0,025 M.

Foram dissolvidos 0,6700 g de oxalato de sódio em água destilada e perfiz-se o volume final num balão volumétrico de 200,0 mL com água destilada.

Cálculo da concentração de oxalato de sódio:

$$M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,6700 \text{ g oxalato} \times \frac{1 \text{ mol}}{134,00 \text{ g}} \times \frac{1}{200 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,02500 \text{ M}$$

4. Solução de permanganato de potássio (KMnO₄) 0,01M

Foram dissolvidos 0,4014 g de KMnO₄ em água destilada e diluiu-se para 250 mL.

Cálculo da concentração do KMnO₄:

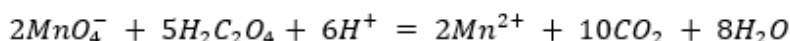
$$M_{KMnO_4} = 0,4014 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{158,34 \text{ g}} \times \frac{1}{250,00 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,01014 \sim 0,01 \text{ M}$$

A padronização da solução de KMnO₄ 0,01 mol/L com oxalato de sódio (Na₂C₂O₄) foi feita do modo que se descreve em seguida: pesou-se 0,1014 g de oxalato de sódio anidro num copo de 400 mL. Foram adicionados 80 mL de água destilada e misturados para dissolver. Depois, adicionaram-se, com cuidado, 4,5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Em seguida, deve adicionar-se cerca de 90 a 95% da quantidade de permanganato necessária para atingir o ponto de equivalência (ver caixa seguinte com o cálculo) antes de se aquecer a solução até a temperatura ficar a 55-60°C. No presente trabalho adicionaram-se 25,00 mL de solução de permanganato com uma pipeta volumétrica de 25,00 mL e aqueceu-se a solução até à temperatura recomendada.

Estimativa do volume de KMnO₄ a adicionar à solução antes de aquecimento.

$$\text{mol } C_2O_4^{2-} = 0,1014 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol oxalato}}{134,00 \text{ g}} = 7,5672 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Estequiometria das reações químicas



$$\text{mol } KMnO_4 = 7,5672 \times 10^{-4} \text{ mol oxalato} \times \frac{2 \text{ mol } MnO_4^-}{5 \text{ mol } C_2O_4^{2-}} = 3,0268 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Vol. estim } KMnO_4 = 3,0268 \times 10^{-4} \times 1000 \text{ mL} \times \frac{1}{0,01 \text{ mol}} = 30,269 \sim 30,27 \text{ mL}$$

Volume de equivalência estimado = 30,27 mL

Volume de solução de permanganato correspondente a 90-95% do volume de equivalência = 27,24-28,76 mL

Titulou-se rapidamente com a solução de KMnO₄ a ser padronizada, com agitação até ao ponto equivalência, que se caracteriza pelo aparecimento da cor rosa fraca persistente mais

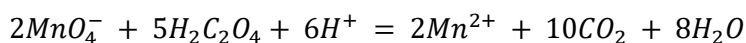
de 30 segundos (30,23 mL). Fez-se um branco com água destilada e ácido sulfúrico concentrado.

A concentração rigorosa da solução de permangantato (em mol/L), pode ser calculada a partir da estequiometria das reações químicas envolvidas, conforme se indica em seguida:

passo 1º, calcula-se a quantidade (mol) de oxalato

$$\text{mol } C_2O_4^{2-} = 0,1014 \text{ g oxalato} \times \frac{1 \text{ mol oxalato}}{134,00 \text{ g}} = 7,5672 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

passo 2º, sabendo a quantidade em mol do oxalato, podemos calcular a quantidade do permanganato, tendo em consideração que o ião permanganato reage com ião oxalato na proporção de 2:5, como podemos ver na seguinte reação;



$$\text{mol } KMnO_4 = 7,5672 \times 10^{-4} \text{ mol oxalato} \times \frac{2 \text{ mol } MnO_4^-}{5 \text{ mol } C_2O_4^{2-}} = 3,0268 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

passo 3º: de seguida, calcula-se a concentração rigorosa de $KMnO_4$ usada na titulação dados:

volume gasto de $KMnO_4$ para a amostra (A) = 30,23 mL,

volume gasto para o branco (B) = 2,00 mL,

volume total de $KMnO_4$ que reagiu com oxalato = A – B = 28,23 mL

$$M_{KMnO_4} = 3,0268 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \frac{1}{28,23 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,01072 \text{ mol/L}$$

Segundo o método, a concentração de permanganato é calculada através da seguinte equação:

$$\text{Concentração de } KMnO_4 = \frac{g \text{ } Na_2C_2O_4}{(A - B) \times 0,33505}$$

Onde; A= volume de titulante para a amostra (mL), B= volume de titulante para o branco (mL). De facto, o valor 0,33505 é o resultado de todos os restantes cálculos envolvidos, explicados anteriormente:

$$valor\ 0,33505 = \frac{134,00\ g\ C_2O_4^{2-} \times 5\ mol}{2\ mol\ MnO_4^- \times 1000} = 0,3350$$

$$M\ KMnO_4 = \frac{0,1014\ g\ Na_2C_2O_4}{(30,23 - 2,00) \times 0,33505} = \frac{0,1014\ g}{28,23\ mL} = 0,01072\ mol/L$$

5. Solução padrão mãe de nitrito (NaNO₂)

Foram dissolvidos 0,6197 g de nitrito de sódio em água destilada num balão volumétrico de 500,0 mL (se necessário, esta solução pode ser preservada com 1 mL de clorofórmio, mas tal não foi feito no presente trabalho). A concentração da solução padrão mãe de nitrito em N é aproximadamente 252 mg/L.

Padronização da solução mãe: foram medidos 50,00 mL de KMnO₄ (0,01072 M), 5 mL de ácido sulfúrico concentrado e 50,00 mL de solução padrão mãe de nitrito, preparada anteriormente, para um balão erlenmeyer de 250 mL. Misturou-se suavemente e aqueceu-se numa placa de aquecimento até à temperatura entre 70-80°C. Depois disto, tirou-se da placa de aquecimento e adicionaram-se 20,00 mL de oxalato de sódio (0,02500 M). O excesso de oxalato foi titulado com 5,85 mL da solução de permanganato de potássio (0,01072 M) até ao ponto equivalência que se caracteriza pela cor rosa fraca.

A concentração da solução padrão mãe de nitrito em mg/mL (A), pode ser calculada a partir da estequiometria das reações químicas envolvidas, nos seguintes passos

passo 1º: calcula-se quantidade em mol de permanganato e oxalato

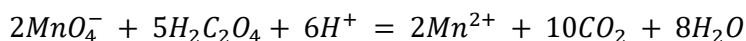
No ponto de equivalência, o volume de KMnO₄ gastando na titulação foi 53,85 mL, como no seguinte cálculo:

O volume de KMnO₄ = volume total de KMnO₄ gasto na titulação da amostra (A) – volume gasto para o branco (B) = 55,85 mL – 2,00 mL = 53,85. Sabendo o volume de KMnO₄, já podemos calcular a quantidade do ião permanganato.

$$mol\ MnO_4^- = 0,01072\ \frac{mol}{L} \times 53,58 \times 10^{-4}\ L = 5,7727 \times 10^{-4}\ mol$$

$$mol\ C_2O_4^{2-} = 0,02500\ \frac{mol}{L} \times 20,00 \times 10^{-3}\ L = 5,000 \times 10^{-4}\ mol$$

passo 2º: calcula-se a quantidade do ião permanganato que reagiu com 20,00 mL de ião oxalato, através na seguinte reação.



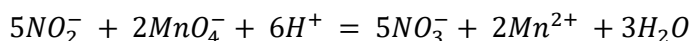
$$mol\ MnO_4^- = 5,000 \times 10^{-4}\ mol \times \frac{2\ mol\ MnO_4^-}{5\ mol\ C_2O_4^{2-}} = 2,000 \times 10^{-4}\ mol$$

passo 3º: calcula-se a quantidade de permanganato que reagiu com 50,00 mL de solução mãe de nitrito.

$$mol\ MnO_4^- = 5,7727 \times 10^{-4}\ mol - 2,000 \times 10^{-4}\ mol = 3,7727 \times 10^{-4}\ mol$$

A quantidade do ião permanganato que vai reagir com 50,00 mL de solução mãe de nitrito é $3,9871 \times 10^{-4}\ mol$

passo 4º: sabendo a quantidade do ião permanganato, já podemos calcular a quantidade do ião nitrito por meio da seguinte equação:



$$mol\ NO_2^- = 3,7727 \times 10^{-4}\ mol\ MnO_4^- \times \frac{5\ mol\ NO_2^-}{2\ mol\ MnO_4^-} = 9,4318 \times 10^{-4}\ mol$$

A quantidade do ião nitrito titulado é $9,4318 \times 10^{-4}\ mol$

passo 5º: sabendo a quantidade do ião nitrito já podemos calcular a concentração da solução mãe de nitrito em N (mg/L),

$$\begin{aligned} & \frac{mg}{L} de\ N - NO_2^- \\ &= 9,4318 \times 10^{-4}\ mol\ NO_2^- \times \frac{14,0067\ g}{1\ mol\ de\ N - nitrito} \times \frac{1000,00\ mg}{1\ g} \times \frac{1}{50,00\ mL} \times \frac{1000\ mL}{1L} \\ &= 264,2\ \frac{mg}{L} \end{aligned}$$

Assim, a concentração da solução padrão de nitrito em N é 264,2 mg/L.

Nota: só a solução padrão mãe ou solução mãe de 264,2 mg/L é estável, por isso todas as soluções preparadas a partir dela devem ser preparadas diariamente, isto é, no próprio dia da análise.

IV. Análise de nitrato (NO_3^-)

Método A (espectrofotométrico UV-Vis no 220 a 275 nm)

1. Água destilada livre de nitrato: Foi utilizada água destilada produzida pelo próprio laboratório e que serviu para fazer todas as soluções.

2. Solução de ácido clorídrico (HCl) 1 M

Foram medidos 8,33 mL de HCl concentrado numa proveta de 10 mL, colocou-se essa solução num balão volumétrico de 100,0 mL, e fez-se o volume até à marca. Cálculo do volume (mL) de HCl necessário:

1º passo, calcular a concentração do HCl a partir dos dados encontrados no rótulo: da densidade (d) de $1,18 \text{ g/cm}^3$ e concentração é 37%.

$$\text{Volume da solução} = \frac{\text{massa de solução}}{\text{densidade}} = \frac{100 \text{ g}}{1,18 \text{ g/mL}} = 84,7457 \text{ mL}$$

$$\text{mol de HCl} = \frac{\text{massa de HCl}}{\text{Massa molecular}} = \frac{37 \text{ g}}{36,5 \text{ g/mol}} = 1,0137 \text{ mol}$$

$$M_{\text{HCl}} = \frac{\text{mol de HCl}}{\text{volume}} = \frac{1,0137 \text{ mol}}{84,7457 \times 10^{-3} \text{ L}} = 11,96165 \sim 12,0 \text{ M}$$

2º passo, calculamos o volume necessário para preparar 100,0 mL de solução 1 M

$$V_1 = \frac{M_2 \times V_2}{M_1} = \frac{1 \text{ M} \times 100 \text{ mL}}{12 \text{ M}} = 8,33 \text{ mL}$$

A quantidade de HCl concentrado necessário para preparar a solução de HCl 1M é 8,33 mL.

3. Solução padrão mãe de nitrato em N

Colocou-se nitrato de sódio (NaNO_3) na estufa à temperatura de 105°C durante 24 horas, em seguida dissolveram-se 0,6007 g deste sal em água destilada num balão volumétrico de 1000,0 mL, e levou-se ao volume final com água destilada. A concentração da solução preparada é 98,99 mg/L de nitrato em N.

massa NaNO_3 pesada é 0,6007 g

$$N - NO_3 \text{ g} = 0,6007 \text{ g NaNO}_3 \times \frac{1 \text{ mol NaNO}_3}{84,9947 \text{ g}} \times \frac{14,0067 \text{ g}}{1 \text{ mol N}} = 0,09899 \text{ g}$$

$$N - NO_3 \text{ mg/L} = 0,09899 \text{ g N} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times \frac{1}{1000 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} = 98,99 \text{ mg/L de N}$$

Nota: esta solução é estável durante 6 meses. Todas as soluções preparadas a partir da solução padrão mãe devem ser preparadas diariamente, no dia de análise.

Método B (espectrofotométrico de redução com cádmio esponjoso)

1. Suspensão de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

Dissolveram-se 12,51 g de sulfato de alumínio e potássio ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) em 100 mL de água destilada. Aqueceu-se a solução até à temperatura de 60°C com agitação enquanto se adicionava lentamente 5,5 mL de NH_3 concentrada. Deixou-se a mistura assentar e decantou-se o sobrenadante. Lavou-se o precipitado, deixou-se assentar e decantou-se 4 a 6 vezes. Finalmente, a suspensão de hidróxido de alumínio foi tapada com vidro de relógio ou com papel de alumínio.

2. Solução de cloreto de amónio, NH_4Cl 0,7 M (pH 8,5)

Dissolveram-se 3,74 g NH_4Cl em 80 mL de água destilada num copo de 100 mL, e foi ajustado o pH 8,5 com a solução aquosa de amoníaco (NH_3) concentrada. De seguida, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100,0 mL e foi levado o volume até à marca. Cálculo da concentração de NH_4Cl :

$$M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 3,740 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{53,491 \text{ g}} \times \frac{1}{100,0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,6992 \sim 0,7 \text{ M}$$

3. Cádmio esponjoso húmido

Colocou-se uma pequena porção de zinco sólido numa solução de 8,0 % de solução de CdSO_4 , durante uma noite inteira. No dia seguinte, removeram-se as porções de zinco sólido e adicionaram-se algumas gotas de HCl 6 M. Cobriu-se o cádmio com a solução de HCl , agitou-se para lavar o cádmio metálico e o partir em pequenas partículas e verteu-se quando já não se liberta bolhas resultando da reação entre HCl e Zn . No final, lavou-se o cádmio com água destilada mais de 10x, até o pH fica superior a 5 ($\text{pH} > 5$), guardou-se submerso em água e manteve-se o cádmio húmido mesmo aquando da pesagem. Para reutilizar o

cádmio apenas se repetem os procedimentos, lavagem com solução HCl 6 M e passagem com água destilada até o pH superior a 5.

4. Reagente de Cor

O reagente de cor não foi preparado de novo. Foi usado o reagente de cor preparado anteriormente para determinar o íon nitrito (**ver anexo AIII.2**)

V. Análise de amónio

1. Solução de fenol 1,26 M

Foram dissolvidos 11,8621 g de fenol ($\geq 89\%$) em 100 mL de etanol (96%).

Nota: 1) Esta solução é muito perigosa para a saúde e devemos prepará-la no nexo ou hotte

2) Preparar semanalmente.

2. Solução de nitroprussiato de sódio ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$) 0,02 M.

Num copo de 100 mL, dissolver 0,5 g de nitroprussiato de sódio. Foi guardado no balão volumétrico de 100,0 mL ou pode-se guardar a solução em frasco âmbar até 1 mês. A solução é estável durante o máximo de um mês.

3. Solução de citrato de sódio alcalino ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$).

Num copo foram dissolvidos 40,00 g citrato de sódio e 2,02 g de hidróxido de sódio em água destilada e levou-se ao volume de 200,0 mL num balão volumétrico.

4. Solução de hipoclorito de sódio

A solução de hipocloreto de sódio foi substituída por LIXIVIA-NEOBLANC ou pode ser a solução comercial de 5%.

5. Solução alcalina oxidante

Essa solução foi preparada misturando 100 mL de solução de citrato de sódio e de 25 mL de solução **LIXIVIA-NEOBLANC** (hipoclorito de sódio), misturar bem. Preparar diariamente

6. Solução padrão mãe do amoníaco (mg/L amoníaco em N)

Secou-se o sal de cloreto de amónio (NH_4Cl) suficiente na estufa a 100 °C durante uma hora.

De seguida foram dissolvidos 0,7695 g desta sal em água destilada num balão volumétrico

de 200,0 mL e levou-se o volume final com água destilada até à marca. A concentração desta solução (mãe) foi calculada:

massa NH_4Cl pesada é 0,7695 g

$$N - \text{NH}_3 \text{ g} = 0,7695 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl} \times \frac{1 \text{ mol } \text{NH}_4\text{Cl}}{53,491 \text{ g}} \times \frac{14,0067 \text{ g}}{1 \text{ mol } N} = 0,2015 \text{ g}$$

$$N - \text{NH}_3 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 0,2015 \text{ g } N \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times \frac{1}{200 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 1007,47 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de } N$$

A concentração da solução padrão mãe é 1007,47 mg/L de amoníaco em N

VI. Análise da dureza

1. Solução tampão, pH 10

Foram dissolvidos 17,20 g cloreto de amónio em 142,0 mL de sal amónia concentrada e levou-se ao volume num balão volumétrico de 250,0 mL com água destilada.

3. Solução do sal dissódico do EDTA 0,01

Foram pesados 0,3731 g de sal dissódico da EDTA, dissolvendo num copo de 50 mL com água destilada e levou-se ao balão volumétrico de 100,0 mL. Cálculo da concentração rigorosa do EDTA $\pm 0,01$ M:

massa EDTA pesado é 0,3731g

$$[\text{EDTA}] = 0,3731 \text{ g EDTA} \times \frac{1 \text{ mol EDTA}}{372,24 \text{ g}} \times \frac{1}{100 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,01002 \text{ M}$$

As concentrações foram usadas para a análise da dureza de cada uma das amostras. Foram preparadas da seguinte maneira: inicialmente fez-se uma titulação de ensaio prévio das amostras com a solução-mãe de EDTA preparada. Com base no ensaio prévio, verificou-se que o volume de EDTA gasto foi pequeno, sendo as soluções diluídas de acordo com o volume que se esperaria gastar na titulação (ver a Tabela 47).

Apresenta-se seguidamente um exemplo para a estimativa do volume de EDTA (0,01002 M), necessário para a titulação de uma amostra de 25,00 de água da marca Cruzeiro. As concentrações indicadas no rótulo são $\text{Ca}^{2+} = 17,0 \pm 1,9 \text{ mg/L}$; $\text{Mg}^{2+} = 12,1 \pm 0,5 \text{ mg/L}$ pelo que o volume de solução de EDTA previsto gastar na titulação será:

passo 1º, calcula-se a concentração (mg/L) da dureza da água a partir dos dados no rótulo

$$M Ca^{2+} = 17,00 \frac{mg}{L} \times \frac{1 g}{1000 mg} \times \frac{1 mol}{40,078} = 4,242 \times 10^{-4} mol/L$$

$$M Mg^{2+} = 12,10 \frac{mg}{L} \times \frac{1 g}{1000 mg} \times \frac{1 mol}{24,305 g} = 4,978 \times 10^{-4} mol/L$$

$$M CaCO_3 = 4,242 \times 10^{-4} \frac{mol}{L} + 4,978 \times 10^{-4} \frac{mol}{L} = 9,22 \times 10^{-4} \frac{mol}{L}$$

passo 2º, calcula-se a mol de CaCO₃

$$mol CaCO_3 = vol. amostra \times [CaCO_3]$$

$$mol CaCO_3 = 9,22 \times 10^{-4} \frac{mol}{L} \times 25,00 \times 10^{-3} = 2,305 \times 10^{-5} mol$$

passo 3º, estima-se o volume (mL) de EDTA que se prevê gastar na titulação, através de estequiometria das reações químicas

$$mol CaCO_3 = mol EDTA$$

$$Vol. estim EDTA = 2,305 \times 10^{-5} mol \times \frac{1 L}{1,002 \times 10^{-3} mol} \times \frac{1000 mL}{1 L} = 22,89 \sim 23,00 mL$$

Volume necessario de solução EDTA será usada na titulação é aproximadamente 23,00 mL.

VII. Análise da alcalinidade

1. Solução tetraborato de sódio deca-hidratada (borax, Na₂B₄O₇·10H₂O) 0,10000 M

A preparação da solução de tetraborato de sódio deca-hidratado, utilizando para padronizar a solução ácido clorídrico aproximadamente 0,1 M foi o seguinte; foram pesados com precisão 7,6274 g de Na₂B₄O₇, e transferidos para um copo de 50 mL com água destilada e transferiu-se para um balão volumétrico de 200,0 mL. Cálculo da concentração do borax:

$$[Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O] = 7,6274 g \times \frac{1 mol}{381,37 g} \times \frac{1}{200 ml} \times \frac{1000 mL}{1 L} = 0,10000$$

2. Solução padrão de HCl 0,10 M em 500,0 mL

1º passo, calcular a concentração do HCl a partir dos dados do rótulo: da densidade (d) de 1,18 g/cm³ e concentração é 37 %.

$$\text{Volume da solução} = \frac{\text{massa de solução}}{\text{densidade}} = \frac{100 \text{ g}}{1,18 \text{ g/mL}} = 84,7457 \text{ mL}$$

$$\text{mol de HCl} = \frac{\text{massa de HCl}}{\text{Massa molecular}} = \frac{37 \text{ g}}{36,46 \text{ g/mol}} = 1,0148 \text{ mol}$$

$$M_{\text{HCl}} = \frac{\text{mol de HCl}}{\text{volume}} = \frac{1,0148 \text{ mol}}{84,7457 \times 10^{-3} \text{ L}} = 11,97478 \sim 12,0 \text{ M}$$

2º passo, calculamos o volume necessário para preparar 500,0 mL de solução aproximadamente 0,1 M

$$V_1 = \frac{M_2 \times V_2}{M_1} = \frac{0,1 \text{ M} \times 500 \text{ mL}}{12,0 \text{ M}} = 4,20 \text{ mL}$$

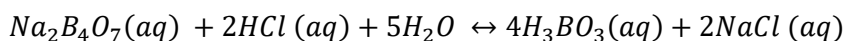
3. Padronização solução de HCl aproximadamente 0,1 M

Pipetando 10,00 mL tetraborato (Na₂B₄O₇) de 0,10000 M para um balão erlenmeyer de 250,00 mL, juntando 3 gotas indicador vermelho de metilo, e foi titulado com 21,20 mL do volume médio da solução HCl 0,1 M (**Tabela 64**), até a mudança da cor amarela para rosa vermelhada.

Tabela 64 – Três réplicas do volume da solução de HCl aproximadamente 0,1 M gasto nas titulações.

no de ensaio	volume (mL) da solução de HCl gasto nas titulações
I	21,20
II	21,20
III	21,21
média	21,20

A concentração rigor de solução ácido clorídrico, foi calculado a partir do número mol de ião tetraborato que reagiu com número mol de ácido clorídrico numa proporção 1: 2, como podemos ver na seguinte reação



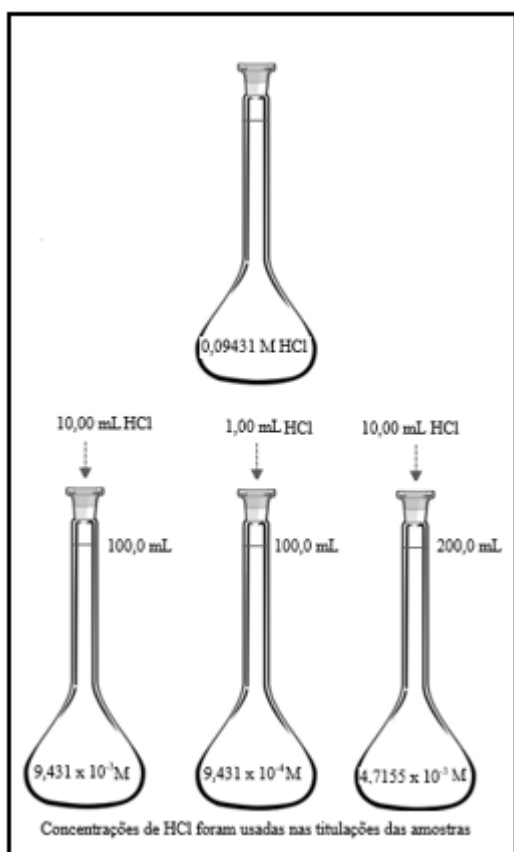
1 mol borax = 2 mol HCl

$$n_{HCl} = 10,00 \times 10^{-3} L Na_2B_4O_7 \times \frac{0,10000 \text{ mol}}{1 L} \times \frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol } Na_2B_4O_7} = 1,9994 \times 10^{-3}$$

$$M_{HCl} = \frac{\text{mol de HCl}}{\text{volume média titulação}} = \frac{1,9994 \times 10^{-3} \text{ mol}}{21,20 \times 10^{-3} L} = 0,09431$$

A concentração rigorosa da solução ácido clorídrico usado nas titulações é 0,09431 M

As concentrações foram usadas para a análise da alcalinidade de cada uma das amostras, foi preparadas na mesma forma como à análise da dureza. Inicialmente fez-se uma titulação de ensaio prévio das amostras com a solução de HCl (0,09431 M) padronizada. Com base no ensaio prévio, notou-se que o volume de HCl gasto foi pequeno, sendo as soluções diluídas foram preparadas, medindo o volume adequado da solução de HCl com concentração rigorosamente conhecida, para balões volumétricos de 100,0 e 200,0 mL conforme indicado na figura seguinte:

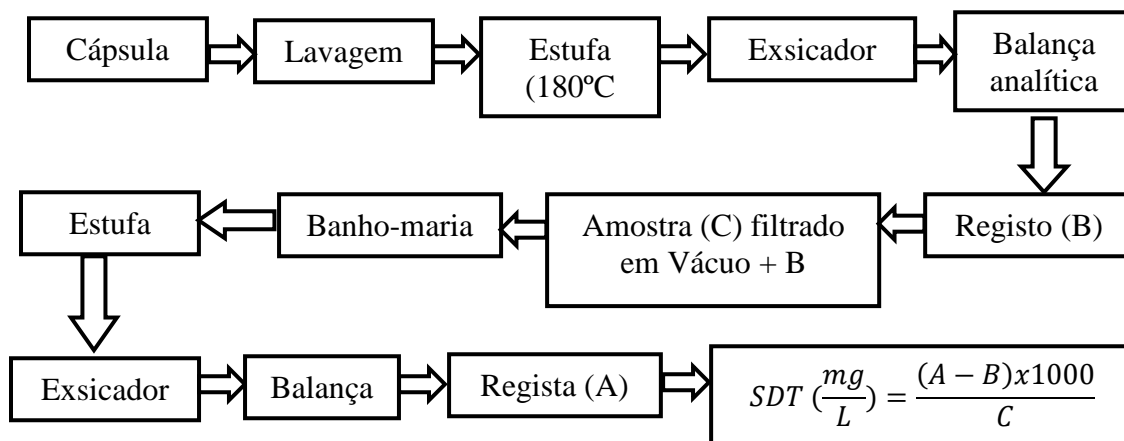


4. As soluções indicadoras (vermelho de metilo, fenolftaleína e verde de bromo-cresol)

Todas as soluções indicadoras foram preparadas pela técnica do laboratório.

ANEXO B: Fluxogramas dos Procedimentos

I. No fluxograma a seguir representa-se processo determinação dos sólidos dissolvidos totais (mg/L)



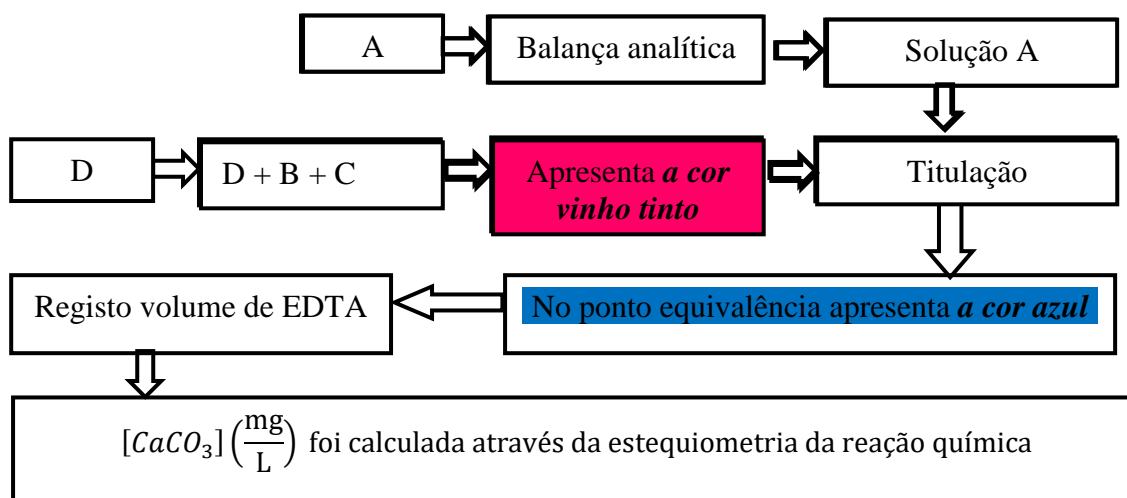
II: No fluxograma a seguir representa-se processo determinação da dureza (mg de $CaCO_3/L$)

A = Sal de EDTA

B = Solução tampão pH 10

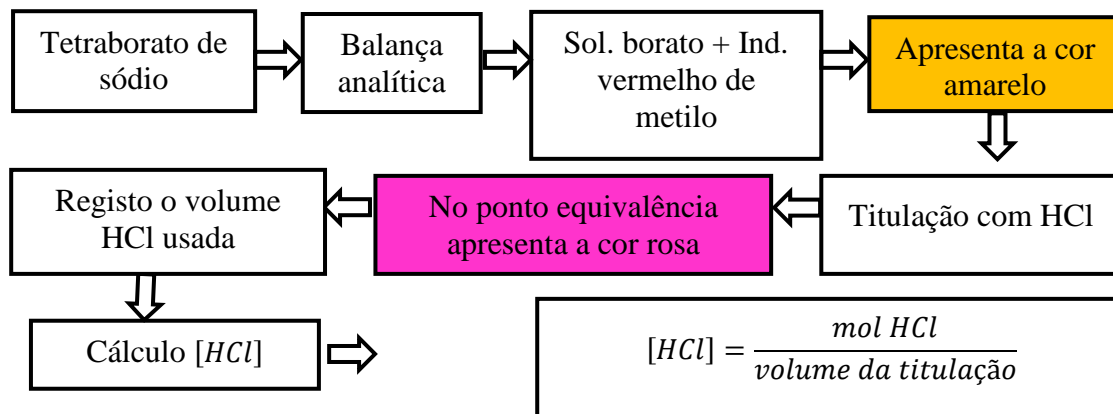
C = negro de eriócromo T (solido)

D = Amostra (mL)

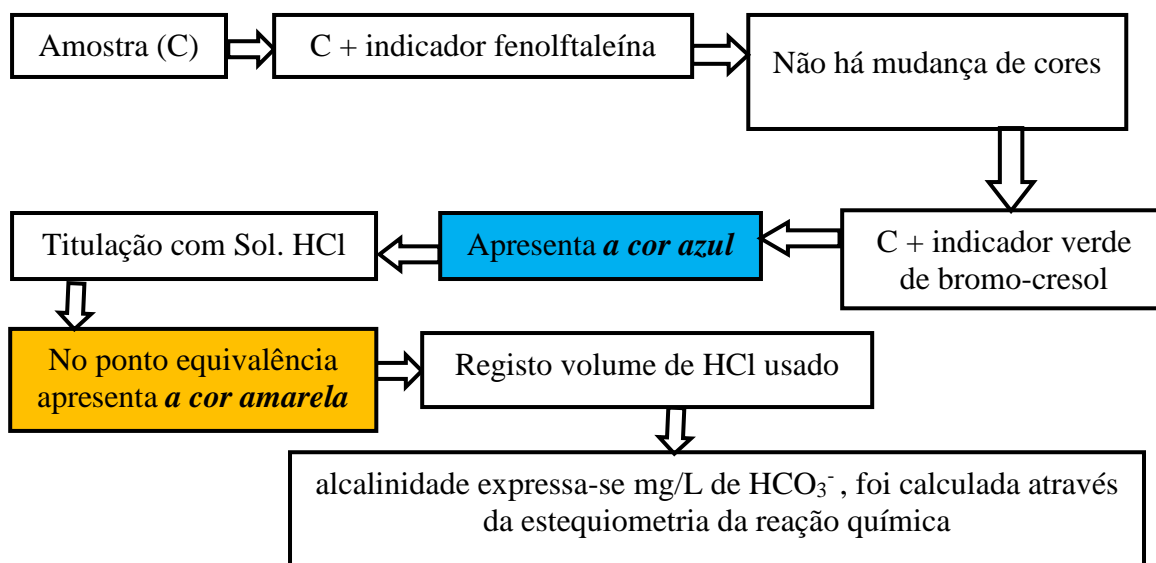


III. No fluxograma a seguir representa-se processo determinação Alcalinidade (mg/L)

1º. Aferição a solução de ácido clorídrico (HCl)



2º. Determinação de alcalinidade (mg/L)



ANEXO C: Cálculos as concentrações dos parâmetros estudados

I. Nas seguintes, estão apresentados os resultados cálculos dos parâmetros estudado pelos métodos espectrofotómetro

Exemplo: A análise do nitrato na amostra da água LUSO engarrafada de 5 L (método A).

1) A determinação do teor ou concentração do nitrato em mg/L, através da equação da reta, obtido na curva de calibração preparada (Figura 27).

$$mg/L \text{ de } NO_3^- - N = \frac{\text{Absorvência } (y) - a \text{ (ordenada)}}{b \text{ (declive)}} = \frac{0,097 - 0,0011}{0,2521} = 0,3809$$

sabendo, a concentração nitrato em N, e podemos calcular a concentração do nitrato.

$$mg/L \text{ de } NO_3^- = 0,3809 \text{ mg/L de } NO_3^- \times \frac{1 \text{ mol N}}{14,0067 \text{ g}} \times \frac{62,0049 \text{ g}}{1 \text{ mol } NO_3^-} = 1,655 \text{ mg/L } NO_3$$

2) Desvio padrão estimativa,

$$S_{x0,R} = \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_o - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x - \bar{x})^2}} \quad S_{x0,R} = \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{6} + \frac{(0,000)^2}{0,0634 \times 0,81}} = 0,006$$

$$C = tx S_{x0} = 2,776 \times 0,006 = 0,02$$

$$1.65 \pm 0.02$$

3) Erro relativo (%)

$$Er = \frac{X_{lab} - X_v}{X_v} \times 100$$

$$Er = \frac{1,65 - 6,2}{6,2} \times 100 = 1,85 \%$$

II. Concentração sólidos dissolvidos totais da água (mg CaCO₃/L)

Contagem para calcular a concentração dos sólidos dissolvidos totais, na seguinte equação:

$$\text{sólido dissolvidos totais } \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(A - B) \times 1000}{\text{volume da amostra}}$$

A= massa residual seca + massa da cápsula de porcelana (mg) e B= massa da cápsula de porcelana.

- Amostra A (água carvalheiros)

$$\text{solido total dissolvidos } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) = \frac{(62,7842 - 62,7663) \text{ g} \times 1000}{100,00 \text{ mL}} = 179,00$$

Erro absoluta (mg/L) e relative (%)

Er absoluta (mg/L) = valor calculado – valor rotula (Como referência)

$$179 - 180 = 0,056 \text{ mg/L}$$

$$\text{Er relativo (\%)} = \frac{\text{Val calculado} - \text{valor rótulo}}{\text{rótulo}} \times 100 = \frac{(179 - 180)}{180} \times 100 = 0,56 \%$$

- Amostra B (água Cantina UA)

$$\text{solido total dissolvidos } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) = \frac{(62,7770 - 62,7700) \text{ g} \times 1000}{100 \text{ mL}} = 71,00$$

- Amostra C (água torneira do Departamento de Química da UA)

$$\text{solido total dissolvidos } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) = \frac{(59,3400 - 59,3342) \text{ g} \times 1000}{100,00 \text{ mL}} = 70,00$$

III. Concentração dureza da água (mg CaCO₃/L)

Exemplo: Dureza da água Luso engarrafada de 5 L

A concentração da dureza expressa se em mg/L de CaCO₃, pode ser calculada a partir da estequiometria das reações químicas, nos seguintes passos:

passo 1º, calcular o número mol de EDTA usada nas titulações.

$$n_{\text{EDTA}} = \text{Volume média das titulações} \times [\text{EDTA}]$$

$$n_{\text{EDTA}} = 10,98 \times 10^{-3} \text{ L} \times 2,004 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 2,2004 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

passo 2º, sabendo o número mol de EDTA, podemos calcular a concentrações Ca^{2+} presentes na solução, através de estequiometria das reações química.

$$\text{mol EDTA} = \text{mol de } \text{Ca}^{2+}$$

$$2,2004 \times 10^{-6} \text{ mol } \text{Ca}^{2+}$$

$$M \text{ CaCO}_3 = \frac{\text{mol } \text{CaCO}_3}{\text{volume da amostra}} = \frac{2,2004 \times 10^{-6}}{25,00 \times 10^{-3}} = 8,8016 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

passo 3º, como, sabemos a dureza da água expressa em mg CaCO_3 por litro, é necessárias saber a massa CaCO_3 a partir concentração da (Ca^{2+}).

$$\text{mg/L } \text{CaCO}_3 = 8,8016 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{100,0 \text{ g } \text{CaCO}_3}{1 \text{ mol}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 8,81 \text{ mg/L}$$

IV. Concentração alcalinidade da água (mg CaCO_3/L)

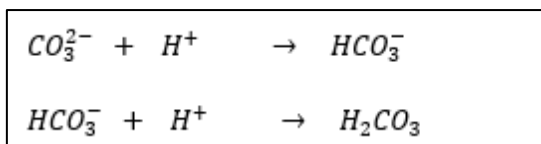
Exemplo: alcalinidade da água de Luso engarrafada de 5L

A concentração da alcalinidade expressa se em mg/L de HCO_3^- , pode ser calculada a partir da estequiometria das reações químicas envolvidas nos seguintes passos:

passo 1º, calcula-se o número mol de ácido clorídrico usada nas titulações.

$$\text{mol HCl} = 13,12 \times 10^{-3} \text{ mol HCl} \times 9,431 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1,2373 \times 10^{-5} \text{ mol HCl}$$

passo 2º, sabendo o número mol de HCl, já podemos calcular o número de ião cálcio, através na seguinte reação.



$$1 \text{ mol HCl} = 1 \text{ mol } \text{HCO}_3^-$$

$$\text{mol } \text{HCO}_3^- = 1,2373 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

passo 3º, sabendo mol de ião HCO_3^- , podemos calcular a concentração de alcalinidade expressa se em mg/L de HCO_3^- .

$$[HCO_3^-] = 1,2373 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \frac{1}{50,00 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 2,4746 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de } HCO_3^- = 2,4746 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times \frac{61,0168 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 15,10$$

O ião bicarbonato (HCO_3^-) na amostra da água engarrafada Luso foi 15,10 mL

Em seguida, sabendo mol de ião HCO_3^- podemos calcular a concentração de alcalinidade expressa se em mg/L de $CaCO_3$.

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de } CaCO_3 = 2,4746 \times 10^{-4} \text{ mol/L } CaCO_3 \times \frac{100,09 \text{ g } CaCO_3}{1 \text{ mol}} \times \frac{1000,00 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 24,77$$

Na mesma forma para calcular os restantes das amostras.

ANEXO D: Lista dos equipamentos e material aplicadas

Classificação	Capacidade	Marca	Modelo
Equipamentos eletrônica			
Espectrofotômetro UV-Vis		Hitachi	U-2000
Condutivímetro		Anatron	C 400
Balança analítica precisão $\pm 0,0001$ g	max 101 g e min 10 mg	METTLER (Toledo)	AB 104
Balança precisão $\pm 0,01$ g	máx 500 g e min 0,01 g	Chyo	MK-500 C
Estufa para secagem		WTC	Binder
Medidor do pH		WTC	pH 538
Agitador mecânica		Heidolph	
Centrifugadora (para análises)	50 mL	SCANSCI	
Placa de aquecimento com agitação		SBS	A - 06
Material de vidro			
Balão volumétrico	50,100,200,250,500,1000 mL		
Bequer (copo)	50,100,150,200,250 e 500 mL		
Pipeta volumétrica	1,2,3,4,5,6,7,10,15,20,25,30,40 e 50		
Pipeta graduada	1,5 e 10,00 mL		
Micropipetas	5,00 mL		
Balão erlenmeyer	50, 100, 150 mL		
Proveta	5, 10, 25 e 50 mL		
Tubo de nesller (tubo de ensaio)	50 mL		
Bureta	25 e 50 mL		
Kitassato	500 mL		
Cápsula de porcelana	100 mL		
Cuvete	1, 5 e 10		
Funil analítico			
Espátulas			
Varetas			
Material de plástico			
Pipetas			
Funis de plástico			
Espátulas			
Tubos de falcon			
Material diverso			
Suporte universal			
Banho maria (steam bath)			
Exsicadores			
Pinças metálicas			

Termómetros			
Banho frio			
Cápsulas de porcelana			
Filtro de vibra de vidro (GF/C)			
Conjunto de filtração vácuo			
Papel absorvente			
Papel de filtro 0,45 µm			
Luvas			
Mascara			
Óculos de proteção			
Bata			